

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-318487

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/08

(21)Application number : 2000-234091

(22)Date of filing : 02.08.2000

(71)Applicant : CANON INC

(72)Inventor : ITO MASANORI
NOZAWA KEITA
SUZUKI KIYOKAZU
IGARASHI TOMOAKI
KUBO ATSUSHI

(30)Priority

Priority number : 11218643	Priority date : 02.08.1999	Priority country : JP
11218644	02.08.1999	JP
11218659	02.08.1999	JP
2000052719	29.02.2000	JP

(54) TONER, METHOD FOR MANUFACTURING TONER, METHOD FOR FORMING IMAGE AND DEVICE FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner which does not cause melt sticking on a latent image carrying body or a rough appearance of a halftone image in a low humidity environment, which does not produce a dot-like defect due to aggregation of the toner even when the toner is stored in a high humidity environment or which does not cause image failure by contamination of an electrifying member.

SOLUTION: The toner contains toner particles containing at least a binder resin and a coloring agent and the following particles [1], [2], [3] mixed with the toner particles. The particles are [1] metal oxide inorganic fine particles (1) where the metal is selected from titanium, aluminum, zinc and zirconium and having 80 to 800 nm average primary particle size, [2] inorganic fine particles (2) except for silica having <80 nm average primary particle size, and [3] silica fine particles having <30 nm average primary particle size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-318487

(P2001-318487A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 5
	3 6 5		3 6 5 2 H 0 7 7
	3 7 2		3 7 2
	3 7 5		3 7 5
9/087		15/08	5 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数90 O L (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-234091(P2000-234091)

(22) 出願日 平成12年8月2日(2000. 8. 2)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218643

(32) 優先日 平成11年8月2日(1999. 8. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218644

(32) 優先日 平成11年8月2日(1999. 8. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218659

(32) 優先日 平成11年8月2日(1999. 8. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 伊藤 雅教

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象、ハーフトーン画像の「がさつき」が発生せず、高湿環境下で保管されても、トナーのボタ落ち現象の発生せず、帯電部材の汚染による画像不良の発生しないトナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子、及び該トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子、及び該トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 該無機微粒子(1)は、100～500nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該無機微粒子(1)は、絶対値で10mC/kg以下の帯電量を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該無機微粒子(1)は、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子及びそれらの混合物からなるグループから選択される無機酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該無機微粒子(2)は、70nm以下の平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項6】 該無機微粒子(2)は、25～70nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項7】 該無機微粒子(2)は、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子及びそれらの混合物からなるグループから選択される無機酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項1、5又は6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項9】 該無機微粒子(1)は、未処理の酸化チタン微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された酸化チタン微粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項10】 該無機微粒子(1)は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項11】 該無機微粒子(1)は、未処理の酸化チタン微粒子を含み、該無機微粒子(2)は、疎水化処理された酸化チタン微粒子及び未処理の酸化アルミニウム微粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項12】 該無機微粒子(1)は、100～500nmの平均一次粒径を有し、該無機微粒子(2)は、

70nm以下の平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該無機微粒子(1)は、100～500nmの平均一次粒径を有し、該無機微粒子(2)は、25～70nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーは、トナー粒子の質量基準で、該無機微粒子(1)を0.05～5質量%、該無機微粒子(2)を0.01～1.0質量%及びシリカ微粒子を0.2～5.0質量%有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子のトナー中の含有質量割合は、下記条件：

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子=1：(0.01～1)：(0.1～6)を満足することを特徴とする請求項14に記載のトナー。

【請求項16】 該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子のトナー中の含有質量割合は、下記条件：

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子=1：(0.02～0.9)：(0.2～5.6)を満足することを特徴とする請求項14に記載のトナー。

【請求項17】 該シリカ微粒子は、シランカップリング剤及び／又はシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該トナーは、4～8μmの重量平均粒径を有し、且つ、4μm以下のトナー粒子を3～20個数%有していることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 該トナーの示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60～90℃の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークが存在することを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 該吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項19に記載のトナー。

【請求項21】 該吸熱ピークの半値幅が6℃以下であることを特徴とする請求項19に記載のトナー。

【請求項22】 該トナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60～90℃の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークを有するワックスを含有していることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 該トナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60～90℃の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークを有するワックスを0.3～30質量%含有していることを特徴とする請求項1乃至2

1のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 該トナーは、結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有することを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 該トナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定での分子量分布において、ピーク分子量が分子量15000～30000の領域に存在することを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 該トナーは、10mg KOH/g以下の酸価を有することを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項27】 該トナーは、40～80mC/kgの帯電量の絶対値を有することを特徴とする請求項1乃至26のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 該トナーは、100～170の形状係数SF-1、及び100～140の形状係数SF-2を有していることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項29】 該トナーは、100～120の形状係数SF-1、及び100～115の形状係数SF-2を有していることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項30】 該トナー粒子は、重合性単量体及び着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒及び重合する工程を経て製造されることを特徴とする請求項1乃至29のいずれかに記載のトナー。

【請求項31】 該トナーは、該着色剤として染料及び／又は顔料を含有する非磁性トナー粒子を有する非磁性トナーであることを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【請求項32】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粒子（1）とを混合分散してトナー前駆体を得る第一混合分散工程；及び得られた該トナー前駆体と、無機微粒子（2）及びシリカ微粒子とを混合分散してトナーを得る第二混合分散工程を有するトナーの製造方法において、

該無機微粒子（1）は、平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物であり、

該無機微粒子（2）は、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、

該シリカ微粒子は、平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項33】 該無機微粒子（1）は、100～500nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項34】 該無機微粒子（1）は、絶対値で10mC/kg以下の帯電量を有することを特徴とする請求

項32又は33に記載のトナーの製造方法。

【請求項35】 該無機微粒子（1）は、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子及びそれらの混合物からなるグループから選択される無機酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項32乃至34のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項36】 該無機微粒子（2）は、70nm以下の平均一次粒径を有することを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項37】 該無機微粒子（2）は、25～70nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項38】 該無機微粒子（2）は、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子及びそれらの混合物からなるグループから選択される無機酸化物微粒子を含むことを特徴とする請求項32、36又は37のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項39】 該無機微粒子（1）は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子（2）は、疎水化処理された無機微粒子を含むことを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項40】 該無機微粒子（1）は、未処理の酸化チタン微粒子を含み、該無機微粒子（2）は、疎水化処理された酸化チタン微粒子を含むことを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項41】 該無機微粒子（1）は、未処理の無機微粒子を含み、該無機微粒子（2）は、疎水化処理された無機微粒子及び未処理の無機微粒子を含むことを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項42】 該無機微粒子（1）は、未処理の酸化チタン微粒子を含み、該無機微粒子（2）は、疎水化処理された酸化チタン微粒子及び未処理の酸化アルミニウム微粒子を含むことを特徴とする請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項43】 該無機微粒子（1）は、100～500nmの平均一次粒径を有し、該無機微粒子（2）は、70nm以下の平均一次粒径を有することを特徴とする請求項32乃至42のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項44】 該無機微粒子（1）は、100～500nmの平均一次粒径を有し、該無機微粒子（2）は、25～70nmの平均一次粒径を有することを特徴とする請求項32乃至43のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項45】 該無機微粒子（1）、該無機微粒子（2）及び該シリカ微粒子の混合割合は、該トナー粒子の質量基準で、該無機微粒子（1）が0.05～5質量%、該無機微粒子（2）が0.01～1.0質量%及びシリカ微粒子が0.2～5.0質量%であることを特徴とする請求項32乃至44のいずれかに記載のトナーの

製造方法。

【請求項46】 該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子のトナー粒子に対する混合質量割合は、下記条件:

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子=1:(0.01~1):(0.1~6)
を満足することを特徴とする請求項45に記載のトナーの製造方法。

【請求項47】 該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子のトナー粒子に対する混合質量割合は、下記条件:

該無機微粒子(1)、該無機微粒子(2)及びシリカ微粒子=1:(0.02~0.9):(0.2~5.6)
を満足することを特徴とする請求項45に記載のトナーの製造方法。

【請求項48】 該シリカ微粒子は、シランカップリング剤及び/又はシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項32乃至47のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項49】 得られたトナーは、4~8 μ mの重量平均粒径を有し、且つ、4 μ m以下のトナー粒子を3~20個数%有していることを特徴とする請求項32乃至48のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項50】 得られたトナーの示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60~90℃の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークが存在することを特徴とする請求項32乃至49のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項51】 該吸熱ピークの半値幅が10℃以下であることを特徴とする請求項50に記載のトナーの製造方法。

【請求項52】 該吸熱ピークの半値幅が6℃以下であることを特徴とする請求項50に記載のトナーの製造方法。

【請求項53】 得られたトナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60~90℃の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークを有するワックスを含有していることを特徴とする請求項32乃至52のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項54】 得られたトナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、60~90℃の温度領域に少なくとも一つの吸熱ピークを有するワックスを0.3~30質量%含有していることを特徴とする請求項32乃至53のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項55】 得られたトナーは、結着樹脂としてスチレン系ポリマーを含有することを特徴とする請求項32乃至54のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項56】 得られたトナーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定での分子量分布において、ピーク分子量が分子量15000~30000

の領域に存在することを特徴とする請求項32乃至55のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項57】 得られたトナーは、10mg KOH/g以下の酸価を有することを特徴とする請求項32乃至56のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項58】 得られたトナーは、40~80mC/kgの帯電量の絶対値を有することを特徴とする請求項32乃至56のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項59】 得られたトナーは、100~170の形状係数SF-1、及び100~140の形状係数SF-2を有していることを特徴とする請求項32乃至58のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項60】 得られたトナーは、100~120の形状係数SF-1、及び100~115の形状係数SF-2を有していることを特徴とする請求項32乃至58のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項61】 該トナー粒子は、重合性単量体及び着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒及び重合する工程を経て製造されることを特徴とする請求項32乃至60のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項62】 得られたトナーは、該着色剤として染料及び/又は顔料を含有する非磁性トナー粒子を有する非磁性トナーであることを特徴とする請求項32乃至61のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項63】 該第一混合分散工程において、①該トナー粒子と、②該無機微粒子(1)と、③X線回折において、測定角2 θ が6乃至40degreeの範囲に、測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散してトナー前駆体を得ることを特徴とする請求項32乃至62のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項64】 該第一混合分散工程において、①該トナー粒子と、②無機微粒子(1)と、③オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物とを混合分散してトナー前駆体を得ることを特徴とする請求項32乃至62のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項65】 該オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムであることを特徴とする請求項64に記載のトナーの製造方法。

【請求項66】 (1)供給ローラーによりトナー担持体上に非磁性トナーを供給する工程;

(11) 潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に形成されたトナー層の非磁性トナーで現像し、現像画像を形成する工程;

(I I I) 該トナー担持体上の非磁性トナーをトナー塗布ブレードで押圧してトナー担持体上にトナー層を形成すると共に、該非磁性トナーを摩擦させて該非磁性トナーに電荷を付与する工程；

(I V) 現像画像を転写材に転写する工程；及び

(V) 転写された現像画像を定着する工程を有する画像形成方法において、

該非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子

(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項67】 該トナー担持体の回転周速は、100～800mm/secであることを特徴とする請求項66に記載の画像形成方法。

【請求項68】 該トナー担持体の回転周速は、200～700mm/secであることを特徴とする請求項66に記載の画像形成方法。

【請求項69】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体表面にポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項66乃至68のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項70】 該トナー塗布ブレードは、トナー担持体側表面にショアーD硬度25乃至65度のポリアミド含有ゴム層を有していることを特徴とする請求項66乃至68のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項71】 該潜像担持体は、有機光導電体、アモルファスシリコン、セレン又は酸化亜鉛による感光層を有していることを特徴とする請求項66乃至70のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項72】 該現像工程において、トナー担持体に現像バイアスを印加して現像を行なうことを特徴とする請求項66乃至71のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項73】 該現像工程において、トナー担持体に交流バイアス又はパルスバイアスを有する現像バイアスを印加して現像を行なうことを特徴とする請求項66乃至71のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項74】 該非磁性トナーは、請求項2～31のいずれかのトナーであることを特徴とする請求項66乃至73のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項75】 (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体、該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置、一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段、及び該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための現像装置を具備する複数の画像形成ユニット；及び

(I I) 前記各画像形成ユニットで形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子

(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項76】 該複数の画像形成ユニットは、列設されていることを特徴とする請求項75に記載の画像形成装置。

【請求項77】 該複数の画像形成ユニットは、列設されており、該画像形成装置は、各画像形成ユニット間に該転写材を順次搬送させるための搬送手段をさらに有していることを特徴とする請求項75に記載の画像形成装置。

【請求項78】 該搬送手段は、搬送ベルトであることを特徴とする請求項77に記載の画像形成装置。

【請求項79】 該画像形成装置は、転写材上に順次転写された多重トナー画像を該転写材に定着するための定着手段をさらに有していることを特徴とする請求項77に記載の画像形成装置。

【請求項80】 該非磁性トナーは、請求項2～31のいずれかのトナーであることを特徴とする請求項75乃至79のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項81】 (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；

(I I) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(I I I) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(I V) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；

(V) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を順次転写するための中間転写体；及び

(V I) 該中間転写体上に転写された多重トナー画像を一括して転写材に転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該各非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子

(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項82】 該中間転写体は、ドラム状の中間転写ドラムであることを特徴とする請求項81に記載の画像形成装置。

【請求項83】 該中間転写体は、ベルト状の中間転写ドラムであることを特徴とする請求項81に記載の画像形成装置。

【請求項84】 該複数の現像装置は、回転可能なロータリーユニットに設けられていることを特徴とする請求項81乃至83に記載の画像形成装置。

【請求項85】 該中間転写体は、該潜像担持体の表面に接触させて配置されることを特徴とする請求項81乃至84に記載の画像形成装置。

【請求項86】 該画像形成装置は、該潜像担持体上に形成されたトナー画像を中間転写体上に一次転写するため、中間転写体に転写電流を付与するためのバイアス印加手段をさらに有していることを特徴とする請求項85に記載の画像形成装置。

【請求項87】 該画像形成装置は、該転写材上に一括転写された多重トナー画像を該転写材に定着するための定着手段をさらに有していることを特徴とする請求項81乃至86に記載の画像形成装置。

【請求項88】 該非磁性トナーは、請求項2～31のいずれかのトナーであることを特徴とする請求項81乃至87のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項89】 (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；

(II) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(III) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(IV) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；及び

(V) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、

該各非磁性トナーは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する非磁性トナー粒子、及び該非磁性トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子

(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項90】 該非磁性トナーは、請求項2～31のいずれかのトナーであることを特徴とする請求項89に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法などを利用した記録方法に用いられる

トナーに関するものである。詳しくは本発明は予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し最終画像を得るものである。感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、単なる一般的なオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機だけでなく、コンピューターの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】 そのため複写装置、プリンター等は、小型、軽量、高速化及び低消費電力といったスペックが追求されており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。

【0005】 例えば静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアを混合して用いる二成分現像方法と、磁性トナーのみを用いる磁性一成分現像方法とが一般的に知られている。

【0006】 二成分現像方法はキャリアを用いる点、及び、トナーとキャリアの混合比を調節するいわゆるATR機構が必要な点から考えると小型化、軽量化といった要求に矛盾する。

【0007】 磁性一成分現像方法は磁性トナーを用いるという点から、カラートナーへの対応が難しいという欠点を有している。

【0008】 これに対し、特開昭58-116559号公報、特開昭60-120368号公報及び特開昭63-271371号公報に示される非磁性一成分現像方法は、上記の問題点を解決する現像方法として注目される。非磁性一成分現像方法においては、トナー担持体上にブレードの如き層厚規制手段により、トナーをコートする。トナーはブレードあるいはトナー担持体表面との摩擦により帯電するが、コート層が厚くなると、十分に帯電できないトナーが存在し、これがカブリや飛散の原因となるため、トナーは薄層コートされなければならない。ゆえに、ブレードは充分な圧力でトナー担持体上に圧接されなければならない、このときトナーが受ける力は、二成分系現像方法や磁性トナーを用いた一成分系現像方法においてトナーが受ける力より大きい。このた

め、トナーの劣化が起きやすく、カブリや濃度低下といった画像劣化が発生する。

【0009】トナーの劣化に伴う問題として、多数枚印刷時に発生するトナーのボタ落ちがある。多数枚印刷時に、現像装置内でトナーが凝集し、画像上にドット状に現れる現象である。

【0010】装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの劣化が生じやすくなり、トナーの劣化に伴う上記問題が、より顕著に現れてしまう。

【0011】その一方ではさまざまな過酷な環境で使用されるケースが増えている。過酷な環境で起こる問題点の幾つかとして下記の様なものがある。

【0012】その一つとして、近年は世界各国でこれら電子写真複写機やプリンター、ファクシミリが使用されるようになり、それぞれの環境で高画質を維持するとともに、それぞれの国で使用されている様々な記録材にも同様の高画質画像を求める声が高まっている。

【0013】別の点としては、カブリ現象がある。

【0014】カラー画像を得るためには、複数の色のトナーにより形成された画像を重ねてカラー画像を形成するが、その際にカブリがあると他の色の画像部分に混色し画像の品位を低下させる原因となる。このカブリ現象は、オフィスなどの低湿環境下でカラー印字比率の非常に低い画像を多く出力する場合に特に問題となる。

【0015】さらに別の点としては、低温低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナーの融着がある。潜像保持体上に融着したトナーの影響により、画像上に点状の欠陥として現れる現象である。特に、カラー印字比率の高い画像の印刷時に発生する現象である。

【0016】さらにまた、別の点としては、低湿環境下でのハーフトーン画像の「がさつき」現象がある。トナーが現像され難くなることにより画像が荒れたようになる現象である。写真画像等のハーフトーン部分の画像品位を下げる原因になる。

【0017】さらにまた、別の点として高温に曝された際のトナーのボタ落ち現象がある。トナーが保管時に高温に曝されることで、使用開始時に凝集したトナーが画像上にドット状に顕れる現象である。カラープリンターの普及に伴い、使用環境及びトナーの保管環境も多様化し、従来よりも過酷な高温環境下でもこのような現象の起こらないトナーが求められている。

【0018】装置の印刷速度を高速化した場合は、高速化に伴いトナーの帯電性が十分に得られにくくなることにより、上記問題がより顕著に現れる。

【0019】近年電子写真方式を用いた複写機、プリンター等で出力した画像の画質に対しての要求は従来よりさらに高くなってきている。特にカラー複写機／プリンターでは、その画質に対する要求は高い。また、カラー複写機／プリンターはそのネットワーク化や低価格化などによる広範な普及が進むに伴い、これまでの写真・グ

ラフィックなどのカラー印字比率の高い画像の出力が多いプロユースから、カラー印字比率の低い画像の出力も多いオフィスユースへと使用用途が多様化するにつれて、より多様な要求に応えることが求められるようになってきている。従来以上の性能が求められている点の幾つかとして下記の様なものがあげられる。

【0020】上述した近年の高い要求を全て満たすには、さらなる改良が要求されている。

【0021】別の点としては、再転写現象がある。先に述べたようにカラー画像は複数の色の画像を中間転写体／紙等の転写材上に順次転写し重ねられていくが、先に転写材上に転写されたトナーが次の色の転写の際に潜像保持体上に戻ってしまう現象である。この現象が起こると、先に転写したトナーの色が薄くなり最終画像の色が変わってしまい、画像品位の低下の原因となる。

【0022】装置の印刷速度を高速化した場合は、上記問題がより顕著に現れやすい傾向にある。

【0023】これらの問題点に関しては様々な改良がなされている。例えば特開平11-143188号公報では、複数回の像形成において現像条件を変更することによって再転写を防止し、カブリを制御する方法が開示されている。また、特開平9-114126号公報においてはトナーの改良によってカブリや再転写を防止する方法が開示されている。

【0024】しかしながら、これらの提案でも前記の多くの問題点や、近年の高画質に対する高い要求を全て満足することは困難であった。

【0025】上述した近年の高い要求を全て満たすには、さらなる改良が要求されている。

【0026】さらに、別の点として潜像保持体を帯電させる「帯電部材の汚染による画像不良」がある。トナーに外添された高抵抗のシリカ微粒子／トナー粒子が帯電部材に付着し、潜像保持体への均一な帯電を阻害し、ハーフトーン画像等に筋状の画像ムラが発生する現象である。

【0027】特開平10-48872号公報において、ある特定の平均粒径の無機微粒子を外添し、且つ、特定の温度範囲に示差熱分析吸熱ピークを有するトナーに関する提案がある。1回転写での再転写に関しては効果はあるが、複数回転写での再転写を含むその他の問題点については近年の高い要求をすべて満たすことはできない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来技術の問題点を解決したトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0029】本発明の目的は、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像

形成装置を提供することにある。

【0030】本発明の目的は、低湿環境下でハーフトーン画像の「がさつき」の発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0031】本発明の目的は、高温環境下で保管されても、または、多数枚印刷時においても、トナーのボタ落ち現象の発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0032】本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においても、カブリ現象のないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0033】本発明の目的は、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0034】本発明の目的は、再転写現象のないトナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0035】本発明の目的は、記録材の質や状態による画像品位の低下のない画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0036】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子、及び該トナー粒子と混合されている①平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物無機微粒子(1)、②平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子(2)、及び、③平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子を有することを特徴とするトナーに関する。

【0037】また、本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粒子(1)とを混合分散してトナー前駆体を得る第一混合分散工程；及び得られた該トナー前駆体と、無機微粒子(2)及びシリカ微粒子とを混合分散してトナーを得る第二混合分散工程を有するトナーの製造方法において、該無機微粒子(1)は、平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物であり、該無機微粒子(2)は、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子であり、該シリカ微粒子は、平均一次粒径が30nm未満であることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【0038】さらに、本発明は、(1)供給ローラーに

よりトナー担持体上に非磁性トナーを供給する工程；

(11)潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に形成されたトナー層の非磁性トナーで現像し、現像画像を形成する工程；

(111)該トナー担持体上の非磁性トナーをトナー塗布ブレードで押圧してトナー担持体上にトナー層を形成すると共に、該非磁性トナーを摩擦させて該非磁性トナーに電荷を付与する工程；

(1V)現像画像を転写材に転写する工程；及び

10 (V)転写された現像画像を定着する工程を有する画像形成方法において、該非磁性トナーとして上記構成のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0039】さらに、本発明は、(1)静電潜像を担持するための潜像担持体、該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置、一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段、及び該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための現像装置を具備する複数の画像形成ユニット；及び

(11)前記各画像形成ユニットで形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、該非磁性トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

20 【0040】また、本発明は、(1)静電潜像を担持するための潜像担持体；

(11)該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(111)一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(1V)該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；

30 (V)前記各現像装置で形成されたトナー画像を順次転写するための中間転写体；及び

(V1)該中間転写体上に転写された多重トナー画像を一括して転写材に転写するための転写装置を有する画像形成装置において、該各非磁性トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

【0041】さらに、本発明は、(1)静電潜像を担持するための潜像担持体；

(11)該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

40 (111)一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(1V)該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；及び

(V)前記各現像装置で形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置を有する画像形成装置において、該各非磁性トナーが、上記構成のトナーであることを特徴とする画像形成装置に関する。

【0042】

【発明の実施の形態】低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象は、低湿環境下で過剰に帯電したトナー粒子が潜像保持体上に静電的に強く付着することが

原因であると考えられる。本発明においては、平均一次粒径が80～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合することにより、この無機微粒子1がトナーの帯電をコントロールし、過剰な帯電を抑制し、潜像保持体への強固な付着を防止することができると共に、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子2、及び、平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子が存在することにより、無機微粒子1によるトナーの帯電コントロール効果が従来得られなかったレベルに高まり、その結果低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象を解決することができる。

【0043】さらに、低湿環境下でのハーフトーン画像の「がさつき」現象に関しては、低湿環境下で過剰に帯電したトナー粒子が、潜像保持体上の現像ポテンシャルを少量のトナーで埋めてしまい、適正な帯電量を有するトナーの現像を阻害し起こる現象ではないかと考えられる。本発明のトナーは、上記で説明したものと同一理由により、過剰に帯電するトナーの発生を抑制することにより、低湿環境下でのハーフトーン画像の「がさつき」現象を解決することができる。

【0044】さらに、カブリ現象に関しては、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に現像してしまう現象であり、低湿環境下においては、過剰に帯電した一部のトナー粒子が、帯電付与部材である現像スリーブ／現像キャリア／トナー規制部材に強く付着し、新たに供給されたトナーの帯電を阻害し、カブリ現象が発生するものと考えられる。本発明のトナーは、先に説明したものと同一理由により過剰に帯電するトナーの発生を抑制することにより解決することができる。

【0045】高湿環境で発生するカブリについては、トナー表面に吸着した水分の影響でトナーの帯電が阻害されるためにカブリ現象が発生するものと考えられる。本発明のトナーは、無機微粒子1、無機微粒子2、及び、一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子がトナーへの帯電付与を促進することにより、カブリ現象を解決することができる。

【0046】再転写現象に関しては、転写材上に一旦転写されたトナーに、次の色の転写の時に転写材を通して転写電流が注入され、適正な帯電量を有していなかったトナーの帯電を反転させ、帯電が反転したトナーが転写材から潜像保持体に戻ってしまう現象であると考えられる。本発明のトナーは、カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により適正な帯電量を付与できなかったトナーの発生が抑制されることにより、この問題を解決することができる。

【0047】高温に曝された際のトナーのボタ落ち現象に関しては、高温環境下で保管されることによりトナー

表面のシリカ等の流動付与剤が埋め込まれ、トナー表面が帯電し難い状態になり、それが原因でトナーの凝集が発生し、現像器の規制部材でほぐしきれずに潜像保持体に現像されて発生する現象であると考えられる。本発明のトナーは、カブリ現象のところで説明したのと同じ理由により、帯電し難い状態になってしまったトナーに適正な帯電を付与し、トナーの凝集を防ぐことにより、この現象を解決することができる。

【0048】帯電部材の汚染による画像不良に関しては、本発明のトナーは、平均一次粒径が80～800nmであるチタン、アルミ、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1、及び、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子2が選択的に、帯電部材に付着し、帯電部材の汚染による画像不良の原因となるシリカ微粒子の付着を防ぐことから、帯電部材の汚染による画像不良を防止することができる。

【0049】さらに、低印字率画像の多数枚印刷時に発生するカブリ現象に関しては、適正な帯電量を付与できなかったトナーが潜像保持体上の非画像部に付着してしまう現象であると考えられる。特に、低印字率画像の多数枚印刷時には、多くのトナーが現像されずに繰り返し現像装置内を循環することになるため、トナーにかかる機械的ストレスが非常に大きくなっていく。従ってトナーが含有している微粒子のうち、比較的粒径の大きな粒子は、その機械的衝撃によりトナー粒子から徐々に脱離してしまう。脱離した粒子は、その帯電性・粒径・比重・付着性などの粒子物性がトナー粒子とは異なるため、画像形成の各プロセスにおいて、トナー粒子と異なる挙動をする。そのため、多数枚の印刷を行う過程でトナー中に存在する粒子の比率が変化してしまい、トナーの帯電性能が低下する。さらに、比較的粒径の小さな粒子はトナー粒子表面に徐々に埋没してしまうため、徐々にトナーの流動性が低下する。こうした微粒子の脱離や埋没によるトナーの帯電性や流動性の低下が原因となり、カブリ現象が発生するものと考えられる。特に、トナーの過剰な帯電が起こりやすい低湿環境下においては、よりひどいカブリ現象を生じやすい。本発明のトナーの製造方法においては、トナーの帯電をコントロールしている無機微粒子1のトナー帯電コントロール効果が、無機微粒子2及びシリカ微粒子が存在することにより向上し、さらに、無機微粒子1をトナー粒子に強く混合することにより、トナーの帯電コントロール効果が従来得られなかったレベルにまで相乗的に向上し、繰り返しトナーに機械的衝撃が加わる使用環境においても、トナーに適正な帯電を付与することができ、また、低湿環境下で過剰に帯電するトナーの発生を防止でき、カブリを抑制することができる。

【0050】そして、以上のような知見から、本発明のトナーの製造方法においては、第一混合分散工程（工程A）と第二混合分散工程（工程B）とにおいて、添加す

べき微粒子を規定しているのである。

【0051】すなわち、本発明のトナーの製造方法においては、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粒子(1)とを混合分散してトナー前駆体を得る第一混合分散工程；及び得られた該トナー前駆体と、無機微粒子(2)及びシリカ微粒子とを混合分散してトナーを得る第二混合分散工程；を有し、該無機微粒子(1)は、平均一次粒径が80～800nmであり、チタン、アルミニウム、亜鉛及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の酸化物であり、該無機微粒子(2)は、平均一次粒径が30nm未満であることを特徴としている。

【0052】以下、本発明の構成要件について、詳しく説明する。

【0053】本発明では、平均一次粒径が80～800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合する。無機微粒子1の平均一次粒径が80nm未満である場合は、トナーの帯電コントロールの効果及び、帯電部材の汚染による画像不良防止が得られない。無機微粒子1の平均一次粒径が800nmを超える場合は、潜像保持体表面に微小な傷をつけ易く、トナーの融着現象が悪化し、さらに、帯電コントロール効果も十分に得られない。

【0054】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物は、白色でありカラー用のトナーに用いることができ、トナーの帯電コントロール効果が高く、潜像保持体表面に微小な傷をつけ難く、且つ帯電部材の汚染による画像不良防止効果が高い。

【0055】チタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物以外の無機微粒子では、色味、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけ易さの点で本発明の課題をすべて解決することができない。

【0056】特に、帯電コントロール性、潜像保持体表面への傷つけにくさ、帯電部材の汚染による画像不良防止の点で、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることがより好ましい。

【0057】無機微粒子1の平均一次粒径は、上記の効果より高める理由で100～500nmであることが好ましい。

【0058】無機微粒子1の帯電量は、絶対値で10mC/kg以下であることが、トナーの帯電コントロール性がより高くなることから好ましい。無機微粒子1は、トナーの帯電コントロール効果及び帯電部材の汚染による画像不良防止の効果が、他のものに比べて特に高いものである。

【0059】無機微粒子1は、表面がカップリング剤又はオイルの如き有機化合物により疎水化処理されたものを用いることができるが、未処理の親水性の無機微粒子である方が帯電量の絶対値が低くなることから好ましく

用いられる。

【0060】無機微粒子1は、2種以上のものを併用して用いても良い。

【0061】無機微粒子1の添加量としては、トナー粒子に対し好ましくは0.05～5質量%、より好ましくは0.06～3質量%であることが好ましい。0.05質量%未満では、本発明の効果が得られ難く、5質量%を超えると、トナーの定着性が低下する。

【0062】本発明では、平均一次粒径が80nm未満のシリカ以外の無機微粒子2をトナー粒子と混合する。平均一次粒径が80nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、帯電部材の汚染による画像不良の防止効果も得られない。

【0063】無機微粒子2は、上記の効果をより高める理由で平均一次粒径が好ましくは70nm以下、より好ましくは25～70nmであることが好ましい。

【0064】無機微粒子2としては、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ジルコニウム、マンガン、セリウム、ストロンチウムの如き酸化物粉体；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムの如き複合金属酸化物粉体；ホウ素、ケイ素、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、タングステンの如き炭化物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの如き炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩の如き無機金属塩粉体を挙げることができる。

【0065】それらの中でも無機微粒子2は、チタン、アルミニウムのいずれかの酸化物であることが好ましい。チタン、アルミニウムは、無機微粒子1の帯電コントロール効果を高める効果及び帯電部材の汚染による画像不良の防止効果が、他のものに比べて特に高い。

【0066】無機微粒子2は、表面がカップリング剤、オイル等の有機化合物等により疎水化処理されたものを用いることが好ましい。

【0067】無機微粒子2として、疎水化処理されたものと疎水化処理されていないものを併用して用いた場合は、低湿環境下において過剰に帯電したトナー粒子の発生を抑制する効果がより高く得られ好ましい。

【0068】無機微粒子2は、2種以上のものを併用して用いても良い。

【0069】無機微粒子2の添加量としては、トナー粒子に対し好ましくは0.01～1.0質量%、さらに好ましくは0.02～0.7質量%であることが良い。0.01質量%未満では、効果が得られ難く、1.0質量%を超えると、トナーの定着性が低下する。

【0070】本発明では、さらに平均一次粒径が30nm未満のシリカ微粒子をトナー粒子と混合する。平均一次粒径が30nm以上である場合は、無機微粒子1の帯電コントロール効果が十分に得られず、本発明の課題をすべて解決することができない。シリカ微粒子の高い負

帯電性が無機微粒子 1 の帯電コントロール効果を高めているものと考えている。

【0071】シリカ微粒子の平均一次粒径は、上記の効果をより高める理由で好ましくは 20 nm 以下、より好ましくは 8 ~ 20 nm であることが好ましい。この場合には、より高い無機微粒子 1 の帯電コントロール効果が得られる。

【0072】シリカ微粒子の添加量としては、トナー粒子に対し 0.2 ~ 5.0 質量%、さらには 0.4 ~ 3.0 質量%であることが好ましい。0.2 質量%未満では、課題に対する改良の効果が得られ難く、5.0 質量%を超える場合は、トナーの定着性が低下する。

【0073】シリカ微粒子は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。



R : アルコキシ基又は塩素原子

m : 1 ~ 3 の整数

Y : { アルキル基又は
ビニル基, グリシドキシ基, メタクル基を含む炭化水素基

n : 3 ~ 1 の整数

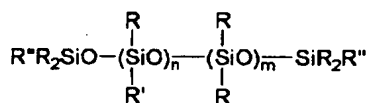
で示されるもので、例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシランをあげることができる。

【0079】上記シリカ微粉体のシランカップリング剤処理は、シリカ微粉体を攪拌によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、シリカを溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法の如き一般に知られた方法で処理することができる。

【0080】シリコンオイルは、一般に次の式で示されるものである。

【0081】

【化2】



R : C₁ ~ C₃ のアルキル基

R' : アルキル, ハロゲン変性アルキル, フェニル又は変性フェニルから選ばれるシリコンオイル変性基

R'' : C₁ ~ C₃ のアルキル基又は C₁ ~ C₃ のアルコキシ基

* 【0074】粒径の小さなオイル処理シリカ粒子の母体としては、表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na₂O, SO₃²⁻ 等の製造残査のない乾式シリカの方が好ましい。

【0075】また、乾式シリカにおいては製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

10 【0076】本発明に用いられるシリカ微粒子は、予めシランカップリング剤及び/又はシリコンオイルで処理することが好ましい。

【0077】シランカップリング剤としては、下記一般式

【0078】

【化1】

【0082】このようなシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、α-メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルがあげられる。

30 【0083】シリコンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースシリカへシリコンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除去して作製しても良い。

【0084】本発明において、トナー粒子と混合されている無機微粒子(1)、無機微粒子(2)及びシリカ微粒子のトナー中の含有質量比率は、好ましくは下記条件：

40 無機微粒子(1) : 無機微粒子(2) : シリカ微粒子 = 1 : (0.01 ~ 1) : (0.1 ~ 6)

を満たしていることが良く、より好ましくは、下記条件：

無機微粒子(1) : 無機微粒子(2) : シリカ微粒子 = 1 : (0.02 ~ 0.9) : (0.2 ~ 5.6)

を満たしていることが良い。

50 【0085】無機微粒子(1)に対する無機微粒子(2)の含有質量比率が、0.01未満の場合には、本発明の効果が得られ難くなり、1を超える場合には、無

機微粒子(1)の帯電コントロール効果が十分に得られ難くなり、本発明の課題をすべて解決することが難しい。

【0086】無機微粒子(1)に対するシリカ粒子の含有質量比率が、0.1未満の場合には、本発明の効果が得られ難くなり、6を超える場合には、無機微粒子

(1)の帯電コントロール効果が十分に得られ難くなり、本発明の課題をすべて解決することが難しい。

【0087】本発明では、トナーの重量平均粒径が4~8 μ mで、4 μ m以下のトナー粒子が3~20個数%であることが、より好ましい。

【0088】トナーの重量平均粒径が4 μ m未満である場合は、トナーの帯電が低湿環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着、ハーフトーン画像のガサツキ及び高温保管でのトナーのボタ落ち等の問題が起こり易くなる。トナーの重量平均粒径が8 μ mを超える場合は、再転写やカブリや帯電部材の汚染による画像不良が起こり易くなる。

【0089】4 μ m以下のトナー粒子が3個数%未満である場合は、高温環境下での微小ドットの再現性が低くなり易い。4 μ m以下のトナー粒子が20個数%を超える場合は、トナーの帯電が低湿環境下で過剰になり易く、潜像保持体へのトナー融着やハーフトーン画像のガサツキ、帯電部材の汚染による画像不良等の問題が起こり易くなる。

【0090】無機微粉体1、2及びシリカ微粒子をトナー粒子と混合する方法としては、トナー粒子と無機微粉体1、2及びシリカ微粒子をヘンシェルミキサーの如き混合器で攪拌混合することにより達成できる。

【0091】上述した本発明のトナーを製造するためのトナーの製造方法においては、平均一次粒径が80nm~800nmであるチタン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムのいずれかの酸化物から選ばれる無機微粒子1をトナー粒子と混合分散しトナー前駆体を得た後、このトナー前駆体と、平均一次粒径が80nm未満であるシリカ以外の無機微粒子2及び平均一次粒径が30nm未満であるシリカ微粒子とを混合分散することによってトナーを製造することが良い。

【0092】上記の製造方法によれば、製造されたトナーは、従来得られなかった高いレベルの帯電コントロール効果を有する。

【0093】本発明のトナーは、示差熱分析における昇温時の吸熱曲線において、吸熱ピークが60~90℃の範囲に少なくともひとつあるものが好ましい。60~90℃に吸熱ピークを有するトナーは、本発明の外添剤構成によるトナー帯電コントロールが、より効果的に働き、より好ましい結果が得られ、さらに、帯電部材の汚染による画像不良防止についてもより良好な結果が得られる。

【0094】吸熱ピークが60~90℃の範囲になく6

0℃未満にあると、保存安定性が損われ、ブロッキング等の問題が発生しやすい。吸熱ピークが60~90℃の範囲になく90℃を超える温度に吸熱ピークがあっても、さらなるトナーの帯電コントロール性が向上される効果が得られ難い。60~90℃に吸熱ピークがあれば、90℃を超える温度域にさらに吸熱ピークがあってもかまわない。

【0095】本発明においては、示差熱分析での60~90℃の温度域の吸熱ピークの半値幅が好ましくは10℃以下、さらに好ましくは6℃以下であるものが良い。半値幅が10℃を超えると、潜像保持体へのトナー融着、カブリ、高温放置でのトナーのボタ落ち及び帯電部材の汚染による画像不良等の防止効果がより高められない。

【0096】示差熱分析における吸熱ピークを60~90℃に有する形態にする手段としては、トナー中に示差熱分析における吸熱ピークを60~90℃に有する化合物を内添させる方法が好ましい。

【0097】示差熱分析における吸熱ピークを60~90℃にひとつ以上有する物質としては、ワックスが好ましく用いられる。

【0098】ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィシャートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びそれらの誘導体、高級脂肪族アルコールのアルコールワックス；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸或いはその化合物；酸アミド及びその誘導体；エステル及びその誘導体；ケトン及びその誘導体；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物ワックス；及び動物ワックスが挙げられる。誘導体は酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0099】本発明においては、示差熱分析における吸熱ピークを60~90℃に有しているワックスが好ましく用いられる。

【0100】トナー粒子のワックス含有量は、0.3~30質量%が好ましく、より好ましくは0.5~20質量%である。

【0101】本発明に用いる結着樹脂としては、以下のようなものが挙げられる。例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンー α -クロルメタ

クリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テンペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

【0102】本発明においては、上記の結着樹脂の中で、特にスチレン系ポリマーが含有されているスチレン系重合体又はスチレン系共重合体が好ましい。スチレン系ポリマーはそれ自身の主鎖の極性が低く、本発明の外添剤の構成によるトナーの帯電コントロールが、より効果的に働くため好ましく、また、帯電部材汚染による画像不良防止効果も高い。

【0103】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸、もしくはその置換体；アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸の如きアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または酸無水物が挙げられ、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。

【0104】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として使用できる。

【0105】本発明のトナーでは、THF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万であるものが好ましい。THF可溶分のGPC測定でのピーク分子量が1.5万～3.0万である場合は、低温低湿環境

下で過剰に帯電するトナーの発生が抑制され、かつ高温高湿環境下でトナーの帯電阻害が抑制されるので、本発明の外添剤構成によるトナー帯電コントロールがより効果的に働き、より好ましい結果が得られる。ピーク分子量が1.5万未満である場合、トナーの帯電コントロール性の向上、帯電部材の汚染による画像不良防止効果の向上の効果が得られ難い。ピーク分子量が3万を超えると定着性が損なわれ易くなる。

【0106】本発明のトナーは、酸価が好ましくは10 mg KOH/g以下、より好ましくは1～9 mg KOH/gであることが良い。酸価が10 mg KOH/g以下である場合、低温環境で過剰に帯電するトナーの発生が抑制され、本発明の外添剤構成によるトナー帯電コントロールがより効果的に働き、より好ましい結果が得られる。また、帯電部材の汚染による画像不良の防止効果も高い。

【0107】本発明においては、トナーの帯電量の絶対値が好ましくは40～80 mC/kg、より好ましくは42～75 mC/kgであるものが好ましい。トナーの帯電量の絶対値が40 mC/kg未満である場合は、再転写やカブリ、帯電部材の汚染による画像不良が生じ易くなる。トナーの帯電量の絶対値が80 mC/kgを超える場合は、潜像保持体へのトナー融着、ハーフトーン画像のガサツキ、高温保管でのトナーのボタ落ちが発生し易くなる。

【0108】本発明のトナーは、非磁性トナーである場合、特に効果的である。

【0109】非磁性トナーは、電気抵抗が比較的に低い磁性粉を含有する磁性トナーに比べて、トナー母体として、低温環境において過剰に帯電したトナーが発生し易い。そのために、本発明の外添剤構成による効果が、磁性トナーに比べて、非磁性トナーにおいてより顕著に現れる。さらに、非磁性トナーは、電気抵抗が高いため、帯電部材の汚染による画像不良も発生しやすい。そのため、本発明の効果が磁性トナーに比べて、非磁性トナーにおいて、より顕著にあらわれる。また、非磁性トナーは、カラーへの対応が容易である点でも好ましい。

【0110】本発明のトナーでは、その形状係数SF-1の値が好ましくは100～170、より好ましくは100～120であることが良く、その形状係数SF-2の値が好ましくは100～140、より好ましくは100～115であることが良い。上記範囲にある形状は、比較的にトナー表面が滑らかな状態にあり、本発明の外添剤構成によるトナーの帯電コントロールがより効果的に働き、より高い効果が得られ、さらに、帯電部材の汚染による画像不良防止についても高い効果が得られる。

【0111】SF-1が170を超える場合、及び、SF-2が140を超える場合は、いずれもトナーの帯電コントロール性、及び、帯電部材の汚染による画像不良防止性をさらに高める効果が得られ難い。

【0112】本発明において、工程Aにおいて、低結晶性または非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することが好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0113】低結晶性または芳香族化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩との混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0114】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られ難く、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られ難い。

【0115】金属錯化合物としては、金属錯体または金属錯塩が挙げられる。

【0116】本発明において、芳香族化合物の金属錯化合物または金属塩としては公知のものが全て使用でき、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸系の金属化合物、モノアゾ金属化合物などが挙げられる。

【0117】本発明において、工程Aにおいて、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物を、トナー粒子、及び、無機微粒子1といっしょに混合分散することがより好ましい。このときトナーの帯電特性がより向上し、本発明の課題に対して、より高い効果が得られる。

【0118】オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の添加量としては、トナー粒子に対し0.005～1.0質量部が好ましい。

【0119】0.005質量部未満では、帯電性向上の効果が得られ難く、1.0質量部を超える場合は、さらなる帯電性向上の効果が得られ難い。

【0120】さらには、オキシカルボン酸化合物の金属錯化合物、金属塩、または、金属錯化合物と金属塩の混合物の中心金属が、アルミニウムまたはジルコニウムである場合に特に好ましい。

【0121】本発明において、「低結晶性または非晶性」とは、X線回折装置において図1に示すように、測定強度が10000cps(count per second)以上であり、かつ半値半幅0.3degree以下であるピークを有さない状態であり、結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物の回折パターン(図2)とは明らかに異なる。一般的にX線回折測定において、結晶性物質はブラッグの回折条件により結晶面間隔に応じて固有の回折ピークが現れ、回折強度は結晶の状態、結晶化度に依存していることから、X線回折の測定強度が10000cps以上であり、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有さない物質は、低結晶性または非晶性物質と考えることができる。実際の測定に

際して測定角 2θ が6degree未満の範囲ではダイレクトビームの影響が大きく、また、測定角 2θ が大きくなると測定強度が小さくなることから、 2θ が40degreeを超える範囲では測定強度が小さく、これらの範囲では結晶または非結晶の判断を行うことは好ましくない。

【0122】本発明のX線回折の測定には、例えば、(株)マック・サイエンス製X線回折装置MXP18を用い、CuK α 線を用い次の条件により測定を行う。

- 10 ・X線管球：Cu
- ・管電圧：50kV
- ・管電流：300mA
- ・スキャン方法： $2\theta/\theta$ スキャン
- ・スキャン速度：2deg./min
- ・サンプリング間隔：0.02deg.
- ・発散スリット：0.50deg.
- ・受光スリット：0.3mm

【0123】本発明において、トナーは、必要に応じて荷電制御剤が添加されていても良い。

20 【0124】トナーを負荷電性に制御する負荷電制御剤としては、下記物質がある。

【0125】例えば有機金属錯体、キレート化合物の如き有機金属化合物が有効であり、具体的には、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類を用いることも可能である。

30 【0126】また、正荷電性に制御する正荷電制御剤としては、下記物質がある。

【0127】ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物がある)；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；これらを単独あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。

40 【0128】上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましく、この場合これらの荷電制御剤の個数平均粒径は、好ましくは4 μ m以下、さらに好ましくは

3 μm 以下が良い。これらの荷電制御剤をトナーに内添する場合は結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.2~10質量部使用することが良い。

【0129】更に本発明において、トナー粒子を重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、負荷電制御剤としては、サリチル酸の金属化合物、ナフトエ酸の金属化合物、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクスアレーンが利用できる。正荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が好ましく用いられる。これらの荷電制御剤は樹脂100質量部に対し0.5~10質量部が好ましい。

【0130】本発明に係るトナーに用いられる着色剤に関し、黒色着色剤としては、カーボンブラック、マグネタイトの如き黒色着色剤の他に、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0131】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180が好適に用いられる。

【0132】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロピロール化合物、アンスラキノ、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0133】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が好適に利用できる。

【0134】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0135】本発明においてトナーに用いる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中

への分散性の点から選択される。

【0136】トナーの着色剤含有量は、結着樹脂100質量部に対し好ましくは1~20質量部であることが良い。

【0137】黒色着色剤としてマグネタイトを用いた場合には、他の着色剤と異なり、結着樹脂100質量部に対し40~150質量部がトナーに含有されることが良い。

【0138】本発明のトナー粒子の製造方法としては、トナーの構成材料をヘンシェルミキサー、ボールミル、V型ミキサー、他の混合器を用いた混合工程；熱ロールニーダー、エクストルーダーのごとき熱混練機を用いた混練工程；混練物を冷却固化後、ジェットミル等の粉砕機を用いた粉砕工程；粉砕物の分級工程を経て、製造される方法がある。

【0139】別の方法としては、モノマー、着色剤等を含有する成分を造粒／重合する工程を経て製造される重合法がある。

【0140】本発明のトナーは、その製造工程として、少なくともモノマーと着色剤を含有する成分を造粒／重合する工程を経て製造される場合、特に好ましい。この製造方法で製造されたトナーは、その形状として、表面が滑らかな状態のものが得られ、本発明の外添剤構成によるトナーの帯電コントロールがより効果的に働き、本発明の課題に関してより高い効果が得られ、さらに、帯電部材の汚染による画像不良防止の効果がより高い。

【0141】この製造方法について、以下に、詳細に説明する。

【0142】重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0143】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20質量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0144】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0145】架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合

物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1，3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのようなジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として使用できる。

【0146】分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。

【0147】これら分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～2.0質量部を使用することが好ましい。

【0148】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0149】これら分散剤の微細化の為に、0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが挙げられる。

【0150】本発明においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0151】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によ

って均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、現像剤定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常単量体系100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0152】本発明において、重合法でトナーを製造する場合には、上述の結着樹脂を与える重合体単量体と共にポリエステル樹脂のような極性を有する樹脂（以下、「極性樹脂」と称す）を併用することができる。

【0153】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1～25質量部使用するのが好ましく、より好ましくは2～15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、いずれの場合も均一な帯電特性を得ることが困難になる。

【0154】係る極性樹脂として用いられる代表的なポリエステル樹脂の組成は、以下の通りである。

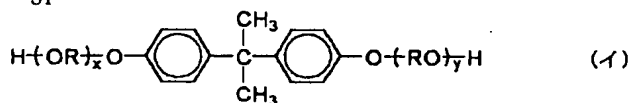
【0155】ポリエステル系樹脂のアルコール成分単量体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1，3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記（イ）式で表されるビスフェノール誘導体及び下記（ロ）式で示されるジオール類が挙げられる。

【0156】

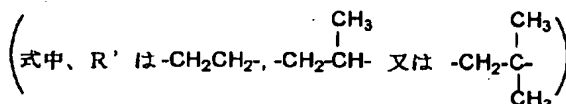
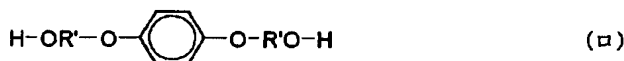
【化3】

31

32



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)



【0157】本発明においては、上記の如き極性樹脂に加えて、さらに他の重合体をトナーに含有させることができる。他の重合体としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタンが挙げられる。

【0158】本発明において、トナー粒子と無機微粒子1を混合分散してトナー前駆体を得る工程Aの方法としては、ヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの装置を用い、トナー粒子と無機微粒子1とを攪拌・混合する方法を挙げることができる。

【0159】本発明において、トナー前駆体と無機微粒子2、シリカ微粒子を混合分散する工程Bの方法としては、上記と同様の方法を挙げることができる。

【0160】本発明のトナーに係る物性値の測定法は以下の通りである。

【0161】樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤(例えばクロロホルム)を加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。

【0162】酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0163】(1) 試薬

(a) 溶剤：エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)で、これらの溶液は使

用直前にフェノールフタレインを指示薬としてN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) N/10水酸化カリウム-エチルアルコール溶液：水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2~3日放置後ろ過する。標定はJIS-K8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0164】(2) 操作

試料1~20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これをN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0165】(3) 計算式

下記式によって酸価を算出する。

【0166】

【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

A：酸価(mg KOH/g)

B：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量(ml)

f：N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S：試料(g)

【0167】粒度分布の測定方法について述べる。

【0168】トナーの重量平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー(コールター社製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、粒度域を16分割したデータとして出力させた。

【0169】電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-1 (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパチャーとして100μmアパチャーを用いて、2μm以上のトナー体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径D4 (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) を求めた。

【0170】微粒子の帯電量の測定方法について述べる。

【0171】本発明の微粒子の帯電量の測定方法としては、温度:23℃、湿度:60%の環境下で、キャリアとしてEFV200/300 (パウダーデック社製) を使い、キャリア10.0gと微粒子0.2gを容量が50mlのポリエチレン製の容器に入れ、手で90回振とうする。

【0172】次いで、図3に示すような、底に500メッシュのスクリーン63のある金属製の測定容器62に前記混合物を約1gを入れ、金属製のフタ64をする。このときの測定容器62全体の質量を測りW1(g)とする。次に吸引機61 (測定容器62と接する部分は絶縁体) において、吸引口67から吸引し、風量調節弁66を調整して真空計65の圧力を2450Pa (250mmHg) とする。この状態で2分間吸引を行い微粒子を吸引除去する。このときの電位計69の電位をV (ボルト) とする。ここで、68はコンデンサーであり容量をC (mF) とする。吸引後の測定容器62全体の質量を測定しそれをW2 (g) とする。微粒子の帯電量T (mC/kg) は下記計算式より求める。

【0173】

帯電量T (mC/kg) = C × V / (W1 - W2)

【0174】本発明のトナーの帯電量の測定方法としては、トナーの量を0.5gとする以外は、上記と同じ方法で行う。

【0175】形状係数を示すSF-1、SF-2の測定方法について述べる。

【0176】本発明において、形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800) を使い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニレコ社製画像解析装置 (Luzex II) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0177】

【数2】

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{形状係数 (SF-2)} = \frac{(\text{PERI})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0178】形状係数SF-1は粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0179】示差熱分析における吸熱ピークの測定方法について述べる。

【0180】本発明に係わる示差熱分析における吸熱ピークは、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する。

【0181】たとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。

【0182】本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度10℃/min、温度0~200℃の範囲で降温、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0183】吸熱ピーク温度とは、DSC曲線において、プラスの方向のピーク温度のことであり、即ち、ピーク曲線の微分値が正から負にかわる際の0になる点を言う。

【0184】無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定方法について述べる。

【0185】本発明に係わる無機微粒子1及び2、並びに、シリカ微粒子の平均一次粒径の測定は、走査型電子顕微鏡FE-SEM (日立製作所製 S-4700) により10万倍に拡大した写真を撮影し、それぞれの粒子について500個以上の粒子について、定規、ノギスなどを用い写真上での水平方向を基準としてその粒径を測定する。必要に応じて、その写真をさらに拡大して測定を行う。

【0186】測定されたそれぞれの粒子の個数平均を計算し、本発明の平均一次粒径を求める。

【0187】また、無機微粒子1及び2が同じ組成のものである場合は、一次粒径に対する個数分布のグラフを作り、無機微粒子1及び2のそれぞれのピークの間の個数頻度の極小部分の粒径で、無機微粒子1と無機微粒子2の区別をし、それぞれの粒径領域での個数平均を計算する。

【0188】微粒子の組成の判別は、上記FE-SEMのX線マイクロアナライザーで指定した特定の元素のみを検出することにより行う。

【0189】ワックスの分子量分布の測定方法について

述べる。

* * 【0190】本発明に係るワックスの分子量分布は、

測定装置：ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）
 ：GPC-150C（ウォーターズ社）
 カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）
 温度：135℃
 溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）
 流速：1.0ml/min
 試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0191】次に本発明の画像形成方法について説明する。

【0192】本発明の画像形成方法は、

(I) 供給ローラーによりトナー担持体上に非磁性トナーを供給する工程；

(II) 潜像担持体に形成された静電荷潜像を該トナー担持体上に形成されたトナー層の非磁性トナーで現像し、現像画像を形成する工程；

(III) 該トナー担持体上の非磁性トナーをトナー塗布ブレードで押圧してトナー担持体上にトナー層を形成すると共に、該非磁性トナーを摩擦させて該非磁性トナーに電荷を付与する工程；

(IV) 現像画像を転写材に転写する工程；及び

(V) 転写された現像画像を定着する工程；

を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

【0193】本発明の画像形成方法において、トナー担持体の回転周速を好ましくは100~800mm/sec、より好ましくは200~700mm/secとすることにより、トナーの帯電コントロール効果がより大きくなる。

【0194】トナー担持体の回転周速が100mm/secより遅い場合、トナー担持体とトナー塗布ブレードとの相対的周速差が十分得られず、トナーの帯電コントロール効果が得られにくくなる。トナー担持体の回転周速が800mm/secより速い場合、トナーへの機械的ストレスが大きくなり、多数枚印刷時においてトナーの帯電コントロール効果が得られにくい。

【0195】本発明の画像形成方法について図を参照しながら以下説明する。

【0196】図4は、本発明の画像形成方法のプロセス概略図の一例である。図5は、本発明において好適に用いられる現像手段の概略図の一例である。

【0197】102は潜像担持体101に所定圧力をもって接触させた帯電手段である帯電ローラーであり、金属芯金102aに導電性ゴム層102bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層102cを設けてあ

る。導電性ゴム層は、好ましくは0.5~10mm、より好ましくは1~5mmの厚さを有することが良い。表面層102cは、離型性被膜であり、離型性被膜を設けることは被帯電体である潜像担持体101と接触する部分へ導電性ゴム層102bからの軟化剤がしみ出さないようにするためである。そのため、軟化剤の感光体へ付着した場合の感光体の低抵抗化による画像流れ、残留トナーの感光体へのフィルミングによる帯電能力の低下を防止でき、帯電効率の低下が抑えられる。

【0198】さらに、帯電ローラーに導電ゴム層を用いることで帯電ローラーと感光体との十分な接触を保つことができ帯電不良を起こすようなこともない。

【0199】離型性被膜の厚さは好ましくは30μm以内、より好ましくは10~30μmが良い。離型性被膜の厚さの下限は被膜がハガレ、メクレがなければ良く5μmくらいと考えられる。

【0200】離型性被膜には、ナイロン系樹脂PVDF（ポリフッ化ビニリデン）及びPVDC（ポリ塩化ビニリデン）を用いることができる。潜像担持体101の感光層としては、OPC、アモルファスシリコン、セレン或いはZnOが使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層102bの軟化剤が潜像担持体101の感光層に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。

【0201】導電性ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば環境変動の小さいヒドリンゴム層を形成することも好ましい形態の一つである。115はこの帯電ローラー102に電圧を印加するための電源部であり、所定の電圧を帯電ローラー102の芯金102aに供給する。

【0202】103は転写手段としての転写用帯電器である。転写用帯電器には定電圧電源114から所定のバイアスが印加される。バイアス条件は、電流値が0.1~50μAであり、電圧値（絶対値）が500~4000Vであることが好ましい。

【0203】電源部（電圧印加手段）115を有する帯電手段としての帯電ローラー102で、潜像担持体101のOPC感光体表面を帯電し、潜像形成手段105としての光像露光により露光を行ない静電荷潜像を形成する。静電荷潜像を現像するための現像手段は以下の構成

を有している。104はトナー担持体であり、アルミニウムあるいはステンレスの非磁性スリーブから成る。トナー担持体はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズ等を吹きつけて均一に荒したものの、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。トナー110は現像手段109のホッパー116に貯蔵されており、供給ローラー113によってトナー担持体104上へ供給される。供給ローラー113はポリウレタンゴム製であり、トナー担持体104に対して、圧着し、かつ、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転しトナー供給とともに、トナー担持体104上の現像後のトナー110（未現像トナー）のはぎ取りも行っている。トナー担持体104上に供給されたトナー110はトナー塗布ブレード111によって均一かつ薄層に塗布され、かつ摩擦帯電され荷電が付与される。次いでこのトナー110を潜像担持体101に極めて近接（50～500 μ m）させ潜像担持体101上に形成された潜像画像を現像する。

【0204】トナー塗布ブレード111上辺部側である基部は、トナー容器に固定保持され、下辺部側をトナー塗布ブレード111の弾性に抗してトナー担持体104の回転方向に対して逆方向にたわめ状態にして、ブレード外面側を適度の弾性押圧をもって当接させる。

【0205】トナー塗布ブレード111は、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。トナーが負帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、ポリアミド又はナイロンが好ましく、この中でも正極性に帯電し易いものが特に好ましい。トナーが正帯電性である場合には、ウレタンゴム、ウレタン樹脂、シリコンゴム、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂（例えば、テフロン（登録商標）樹脂）又はポリイミド樹脂が好ましく、この中でも負極性に帯電し易いものが特に好ましい。さらに導電性ゴム又は導電性樹脂を使用してもよい。トナー担持体104に当接する部分が樹脂、ゴム等の成型体の場合はトナーの帯電性を調整するためにその中に、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0206】ブレードに耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂、ゴムをトナー担持体104に当接する部分に当たるように貼り合わせるものが好ましい。

【0207】本発明の画像形成方法において、負帯電性トナーを用いる場合には、トナー塗布ブレードを、トナー担持体表面にポリアミド含有ゴム層を有しているトナー塗布ブレードとすることにより、トナーの帯電コントロール効果が大きくなる。

【0208】さらに、本発明の画像形成方法において、

ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度を25度乃至65度とすることにより、トナーの帯電コントロール効果がより大きくなる。

【0209】本発明の画像形成方法において、ポリアミド含有ゴム層のショアーD硬度が25度未満、及び65度超の場合はいずれも、トナー塗布ブレードによるトナーの十分な帯電が得られにくくなり、帯電の不十分なトナーが増加し、カブリを生じやすくなる。

【0210】上記の現像手段を用いて潜像担持体101上の静電荷潜像を現像する現像部において、トナー担持体104と潜像担持体101の表面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段としてのバイアス電源112から印加しても良い。バイアス条件としては、交流バイアスとして $V_{pp}=1000\sim3000$ V、 $f=1000\sim4500$ (Hz) であり、直流バイアスとして $|DC|=200\sim500$ Vであり、感光体の一次帯電電位の絶対値 $|V_d|$ と直流バイアスの $|DC|$ との差 $|DC|$ との差 $|V_{back}|=150\sim300$ Vであることが好ましい。トナー担持体104と潜像担持体101との最近接部および近傍において形成された現像部でのトナー110の転移に際し、潜像担持体101の静電荷像担持面の有する静電的力、および、交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によってトナー担持体104と潜像担持体101との間を往復運動しながらトナー110は潜像担持体101側に転移する。

【0211】転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写用帯電器103により転写紙Pの背面（潜像担持体側と反対面）から電圧印加手段114によって帯電することにより、潜像担持体101の表面上の現像画像（トナー像）が転写紙P上へ静電転写される。潜像担持体101から分離された転写紙Pは、定着手段としての加熱加圧ローラ定着器107により転写紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。

【0212】転写工程後の潜像担持体101に残留するトナー110は、クリーニングブレードを有するクリーニング器108で除去される。クリーニング工程後の潜像担持体101はイレース露光106により除電され、再度、帯電器102による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0213】潜像担持体101の感光層としてはOPC感光ドラムに代えて静電記録用絶縁ドラムや α -Se、CdS、ZnO₂および α -Siの如き光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムを現像条件に合わせて適宜選択使用することができる。

【0214】図6及び図7は、本発明をフルカラーの画像形成方法に適用した場合のプロセス概略図の一例である。

【0215】潜像担持体101に対抗し接触回転する帯電ローラー102により一次帯電して潜像担持体101上に表面電位を持たせ、露光手段105により静電潜像

10

20

30

40

50

を形成する。静電潜像は現像器 44、45、46 及び 47 により現像されトナー像が形成される。該トナー像は一色ごとに中間転写体 11 上に多重転写され、多重トナー像が形成される。潜像担持体 101 から中間転写体 50 への転写は、電源 49 より中間転写体 50 の芯金の上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー像の転写が行なわれる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラー帯電を利用しても良い。中間転写体 50 上の多重トナー像は転写バイアス印加電源 52 によりバイアス印加された転写用帯電部材 51 により転写材 P 上に一括転写される。転写用帯電部材はコロナ帯電器や転写ローラー、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。転写用帯電部材 51 としては、図 6 に示すようなローラー部材又は図 7 に示すようなベルト部材が用いられる。

【0216】本発明の第 1 の形態の画像形成装置は、

(I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；

(II) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；

(III) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；

(IV) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；

(V) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を順次転写するための中間転写体；及び

(VI) 該中間転写体上に転写された多重トナー画像を一括して転写材に転写するための転写装置；
を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

【0217】以下、中間転写体を用いた第 1 の形態の画像形成装置について説明する。

【0218】図 8 は、中間転写体として中間転写ドラムを用いて、多重トナー像を記録材に一括転写する本発明の画像形成装置の概略図を示す。

【0219】潜像担持体としての感光体ドラム 1 の表面に、帯電部材としての帯電バイアス電圧が印加された回転可能な帯電ローラー 2 を回転させながら接触させて、感光体ドラム表面を均一に一次帯電し、露光手段としての光源装置 3 より発せられたレーザー光 E により、感光体ドラム 1 上に第 1 の静電潜像を形成する。形成された第 1 の静電潜像は、回転可能なロータリーユニット 4 に設けられている第 1 の現像器としてブラック現像器 4B 中のブラックトナーにより現像され、ブラックトナー像を形成する。感光体ドラム 1 上に形成されたブラックトナー像は、中間転写ドラムの導電性支持体に印加される転写バイアス電圧の作用により、中間転写ドラム 5 上に静電的に一次転写される。次に、上記と同様にして感光体ドラム 1 の表面に第 2 の静電潜像を形成し、ロータリーユニット 4 を回転して、第 2 の現像器としてのイエロー現像器 4Y 中のイエロートナーにより現像してイエロートナー像を形成し、ブラックトナー像が一次転写さ

れている中間転写ドラム 5 上にイエロートナー像を静電的に一次転写する。同様にして、第 3 の静電潜像及び第 4 の静電潜像をロータリーユニット 4 を回転して、第 3 の現像器としてのマゼンタ現像器 4M 中のマゼンタトナー及び第 4 の現像器としてシアン現像器 4C 中のシアントナーにより、順次現像及び一次転写を行って、中間転写ドラム 5 上に各色のトナー像をそれぞれ一次転写する。中間転写ドラム 5 上に一次転写された多重トナー像は、記録材 P を介して反対側に位置する第 2 の転写装置 8 からの転写バイアス電圧の作用により、記録材 P 上に静電的に一括に二次転写される。記録材 P 上に二次転写された多重トナー像は加熱ローラー及び加圧ローラーを有する定着装置 3 により記録材 P に加熱定着される。転写後に感光体ドラム 1 の表面上に残存する転写残トナーは、感光体ドラム 1 の表面に当接するクリーニングブレードを有するクリーナーで回収され、感光体ドラム 1 はクリーニングされる。

【0220】感光体ドラム 1 から中間転写ドラム 5 への一次転写は、第 1 の転写装置としての中間転写ドラム 5 の導電性支持体に、図示しない電源よりバイアスを付与することで転写電流が得られ、トナー画像の転写が行われる。

【0221】中間転写ドラム 5 は、剛体である導電性支持体 5a と、表面を覆う弾性層 5b よりなる。

【0222】導電性支持体 5a としては、アルミニウム、鉄、銅及びステンレス等の金属や合金、及びカーボンや金属粒子等を分散した導電性樹脂等を用いることができ、その形状としては円筒状や、円筒の中心に軸を貫通したもの、円筒の内部に補強を施したもの等が挙げられる。

【0223】弾性層 5b としては、特に制約されるものではないが、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、ブタジエンゴム、イソprene ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、ニトリルブタジエンゴム (NBR)、クロロprene ゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム及びノルボルネンゴム等のエラストマーゴムが好適に用いられる。ポリオレフィン系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂およびこれらの共重合体や混合物を用いても良い。

【0224】また、弾性層のさらに表面に、潤滑性、はっ水性の高い滑剤粉体を任意のバインダー中に分散した表面層を設けても良い。

【0225】滑剤は特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニルデン (PVDF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 及びテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビ

ニルエーテル共重合体（PFA）の如きフッ素化合物、シリコン樹脂粒子、シリコンゴム、シリコンエラストマーの如きシリコン系化合物、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

【0226】表面層のバインダー中に、抵抗を制御するために導電剤を適時添加しても良い。導電剤としては、各種の導電性無機粒子及びカーボンブラック、イオン系導電剤、導電性樹脂及び導電性粒子分散樹脂が挙げられ

る。
【0227】中間転写ドラム5上の多重トナー像は、第2の転写装置8により記録材P上に一括に二次転写されるが、転写手段8としてはコロナ帯電器による非接触静電転写手段或いは転写ローラー及び転写ベルトを用いた接触静電転写手段が使用可能である。

【0228】定着装置3としては、加熱ローラー3aと加圧ローラー3bを有する熱ローラー定着装置に替えて、記録材P上のトナー像に接するフィルムを加熱することにより、記録材P上のトナー像を加熱し、記録材Pに多重トナー像を加熱定着するフィルム加熱定着装置を用いることもできる。

【0229】図8に示した画像形成装置が用いている中間転写体としての中間転写ドラムに代えて、中間転写ベルトを用いて多重トナー像を記録材に一括転写することも可能である。

【0230】次に本発明の第2の形態の画像形成装置として、転写材上に複数のトナー画像を順次転写する転写装置を有する画像形成装置について説明する。

【0231】本発明の第2の画像形成装置は、

- (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体；
- (II) 該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置；
- (III) 一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段；
- (IV) 該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための複数の現像装置；及び
- (V) 前記各現像装置で形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置；

を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

【0232】図9は、転写ドラム上の記録材にトナー画像を順次転写して多重トナー像を形成する本発明の第2の形態の画像形成装置の概略図を示す。

【0233】潜像担持体としての感光体ドラム31上に潜像形成手段である露光手段33で形成された静電潜像は、矢印の方向へ回転する回転現像ユニット32に取り付けられた現像手段としての現像器32-1中に第1の非磁性カラートナーを有する一成分系現像剤により可視化される。感光体ドラム31上のカラートナー画像は、グリッパー37によって転写ドラム36上に保持されて

いる転写材としての記録材Pに、転写帯電器38により転写される。

【0234】転写帯電器38には、コロナ帯電器又は接触帯電器が利用され、転写帯電器38にコロナ帯電器が使われる場合には、 $-10\text{ kV} \sim +10\text{ kV}$ の電圧が印加され、転写電流は $-500\text{ }\mu\text{A} \sim +500\text{ }\mu\text{A}$ である。転写ドラム36の外周面には保持部材が張設され、この保持部材はポリフッ化ビニリデン樹脂フィルムやポリエチレンテレフタレート（PET）の如きフィルム状誘電体シートによって構成される。例えば、厚さ $100\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、体積抵抗 $10^{12} \sim 10^{14}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ のシートが用いられる。

【0235】次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器32-2が感光ドラム31に対向する。そして現像器32-2中の第2の非磁性カラートナーを有する一成分系現像剤により現像され、このカラートナー画像も前記と同一の転写材としての記録材P上に重ねて転写される。

【0236】更に3色目、4色目も同様に行なわれる。このように転写ドラム36は転写材（記録材）を担持したまま所定回数だけ回転し所定色数のトナー画像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、一色目<二色目<三色目<四色目の順に高めることが感光体ドラム31上に残る転写残留トナーを少なくするために好ましい。

【0237】転写電流を高くしすぎると、転写画像を乱すので好ましくない。

【0238】多重転写された転写材Pは、分離帯電器39により転写ドラム36より分離され、シリコンオイルを含浸しているウェッブを有する加熱加圧ローラー定着器40で定着され、定着時に加色混合されることにより、フルカラー画像となる。

【0239】現像器にトナーを補給する装置の場合には、現像器32-1～32-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパーより、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブルを経由して、回転現像ユニット2の中心にあるトナー補給筒に搬送され、各現像器に送られる。

【0240】本発明の第3の形態の画像形成装置は、

- (I) 静電潜像を担持するための潜像担持体、該潜像担持体を一次帯電するための帯電装置、一次帯電された潜像担持体に静電潜像を形成するための露光手段、該静電潜像を非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成するための現像装置を具備する複数の画像形成ユニット；及び

(II) 前記各現像形成ユニットで形成されたトナー画像を転写材に順次転写するための転写装置；

を有しており、この非磁性トナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

【0241】以下、複数の画像形成ユニットにて各色の

トナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成方法を実施し得る画像形成装置について図10をもとに説明する。

【0242】ここでは、第1、第2、第3および第4の画像形成ユニット28_a、28_b、28_c、28_dが並設されており、各画像形成ユニットはそれぞれ専用の潜像担持体、いわゆる感光ドラム19_a、19_b、19_cおよび19_dを具備している。

【0243】感光ドラム19_a乃至19_dはその外周側に潜像形成手段としての露光手段23_a、23_b、23_cおよび23_d、現像装置17_a、17_b、17_cおよび17_d、転写用放電装置24_a、24_b、24_cおよび24_d、ならびにクリーニング装置18_a、18_b、18_cおよび18_dが配置されている。

【0244】このような構成にて、まず、第1画像形成ユニット28_aの感光ドラム19_a上に潜像形成手段23_aによって原稿画像における、例えばイエロー成分色の静電潜像が形成される。この静電潜像は現像手段17_aの非磁性イエロートナーを有する一成分系現像剤で可視画像とされ、転写装置24_aにて、転写材としての記録材Pに転写される。

【0245】上記のようにイエロートナー画像が記録材Pに転写されている間に、第2画像形成ユニット28_bではマゼンタ成分色の静電潜像が感光ドラム19_b上に形成され、続いて現像装置17_bの非磁性マゼンタトナーを有する一成分系現像剤で可視画像とされる。この可視画像（マゼンタトナー画像）は、上記の第1画像形成ユニット28_aでの転写が終了した転写材Pが転写装置24_bに搬入されたときに、イエロートナー画像が転写されている転写材Pの所定位置に重ねて転写される。

【0246】以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成ユニット28_c、28_dによってシアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の記録材Pに、シアントナー画像及びブラクトナー画像を順次重ねて転写するのである。このような画像形成プロセスが終了したならば、記録材Pは定着部22に搬送され、記録材P上の画像を定着する。これによって記録材P上には多色画像（マルチカラー画像又はフルカラー画像）が得られるのである。転写が終了した各感光ドラム19_a、19_b、19_cおよび19_dはクリーニング装置18_a、18_b、18_cおよび18_dにより残留トナーを除去され、引き続き行なわれる次の潜像形成のために供せられ*

＊る。

【0247】なお、上記画像形成装置では、転写材としての記録材Pの搬送のために、搬送ベルト25が用いられており、図10において、記録材Pは右側から左側へ搬送され、その搬送過程で、各画像形成ユニット28_a、28_b、28_cおよび28_dにおける各転写装置24_a、24_b、24_cおよび24_dを通過し、転写をうける。

【0248】この画像形成方法において、記録材を搬送する搬送手段として加工の容易性及び耐久性の観点からテترون（登録商標）繊維のメッシュを用いた搬送ベルトおよびポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが利用される。

【0249】記録材Pが第4画像形成ユニット28_dを通過すると、AC電圧が除電器20に加えられ、記録材Pは除電され、ベルト25から分離され、その後、定着器22に入り、画像定着され、排出口26から排出される。

【0250】本発明においては、前記図10のように画像形成ユニットが列設されているものが好ましく、画像形成ユニットは列設されていれば縦でも横でも構わない。

【0251】本発明においては、図10の構成においては、転写材が記録材であり、トナー画像が潜像担持体から記録材に直接転写・定着されるものが、より好ましい。これは、本発明の画像形成装置の構成が転写材（記録材）やトナーの状態に左右されずに高画質を保つことが可能だからである。

【0252】更に、本発明の画像形成装置の構成は、トナーの帯電が安定するために、トナー飛散が防止され、他の画像ユニットへの混入も無く、高画質も維持できるので、多色画像形成方法に好適である。

【0253】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0254】＜実施例1＞イオン交換水700質量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450質量部を投入し、50℃に加熱した後、TK式ホモキサー（特殊機化工業製）を用いて、10,000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液70質量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

(モノマー) スチレン

170質量部

n-ブチルアクリレート

30質量部

(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3

14質量部

(荷電制御剤) サリチル酸アルミニウム化合物

2質量部

(極性樹脂) 飽和ポリエステル

20質量部

(酸価10mg KOH/g, ピーク分子量; 15,000)

(離型剤) ベヘニルベヘネート (融点: 73℃) (ワックスA)

30質量部

(架橋剤) ジビニルベンゼン

0.5質量部

上記処方方を50℃に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて9000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0255】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて8000rpmで攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。

【0256】その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、2時間70℃に昇温し、4時間後、昇温速度40℃/Hr.で80℃に昇温し5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させて、ろ過、水洗、乾燥、分級をして、シアントナー粒子（1）を得た。

【0257】シアントナー粒子（1）100質量部に対して、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子（シリカーA）：1質量部、平均一次粒径が45nmのイソブチルシランで表面処理されたルチル型酸化チタン微粒子（無機微粒子2-A）：0.15質量部、平均一次粒径が200nm、帯電量が-2.1mC/kgの未処理のルチル型酸化チタン微粒子（無機微粒子1-A）：0.8質量部をヘンシェルミキサーで混合し、本発明のトナーNo. 1を得た。

【0258】トナーNo. 1の重量平均粒径は7.3μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナーNo. 1の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナーNo. 1のGPC測定でのピーク分子量は22000、酸価は4.1mg KOH/g、帯電量は-58mC/kgであった。トナーNo. 1の形状係数SF-1は112、SF-2は104であった。トナーNo. 1のSEM写真からシリカ微粒子及びチタン微粒子の個数基準の粒度分布を測定した結果から、シリカ微粒子は平均一次粒径8nmの1ピークの粒度分布を有し、酸化チタン微粒子は平均一次粒径が200nm及び45nmにそれぞれピークを有する粒度分布であることを確認した。

【0259】このトナーNo. 1を、図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いた画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLBP-2160（キヤノン製）のロータリーユニットに設けられた第1のカラー現像器に適用し、評価を行った。なお、LBP-2160は、ロータリーユニットにイエロートナーを有するイエロー現像器、マゼンタトナーを有するマゼンタ現像器及びシアントナーを有するシアン現像器の3つのカラー現像器が設けられており、ブラックトナーを有するブラック現像器は、ロータリーユニットとは別に感光体の周囲に設けられているフルカラー画像形成装置である。

【0260】低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着及びハーフトーン画像のガサツキ、カブリ、帯電部材の汚染による画像不良については、15℃/5%RHの低温低湿環境において、4%印字率のライン画像を5000枚の連続プリントした後に評価した。

【0261】潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上にあらわれたトナー融着に伴うドット状の白抜け欠陥の数で評価した。

【0262】ハーフトーン画像のガサツキについては、600dpiのドットサイズで、4ドット相当面積に対して1つのドットを打つハーフトーン画像で評価し、A、AB、B、Cの4段階で示した。

【0263】ハーフトーン画像のガサツキの評価基準を以下に示す。

A：画像上にガサツキなし

AB：画像の端部に軽微なガサツキあり

B：画像の端部にガサツキあり

C：画像の全面にガサツキあり

【0264】カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、リファレンスのテープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

【0265】帯電部材の汚染による画像不良の評価は、ハーフトーン画像にあらわれた縦方向のすじの本数により評価した。

【0266】再転写現象については、32.5℃/95%RHの高温高湿環境で4%印字率のライン画像を2000枚の連続プリントした後に評価した。現像順で1番先のカラスステーションに現像カートリッジを入れて、4色重ね（4回転写工程を行う）モードでプリントアウトした時のハーフトーン画像の反射濃度と、1色モード（1回の転写工程）でプリントアウトしたハーフトーン画像の反射濃度との差から評価した。

【0267】トナーを高温環境に放置した時のトナーのボタ落ち現象については、トナーを50℃の環境に1週間放置し、そのトナーを15℃/5%RHの環境でハーフトーン画像をプリントし、A3サイズの画像上にあらわれたドットの数で評価した。

【0268】評価結果を表4に示す。

【0269】＜比較例1＞実施例1で用いた無機微粒子1-Aを用いない以外は実施例1と同様にして比較トナーNo. 1を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

【0270】＜比較例2＞実施例1で用いた無機微粒子2-Aを用いない以外は実施例1と同様にして比較トナーNo. 2を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

【0271】＜比較例3＞実施例1で用いたシリカーAを用いないこと、無機微粒子2-Aの添加量を1.0質量部にする以外は実施例1と同様にして比較トナーN

o. 3を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

【0272】＜実施例2～7、比較例4～8＞実施例1で用いた無機微粒子1-Aのかわりに、それぞれ表1に示した無機微粒子を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーNo. 2～7及び比較トナーNo. 4～8を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表4に示す。

【0273】＜実施例8～13、比較例9～10＞実施例1で用いた無機微粒子2-Aのかわりに、それぞれ表2に示した無機微粒子を用いる以外は実施例1と同様に*10

*してトナーNo. 8～13及び比較トナーNo. 9～10を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表5に示す。

【0274】＜実施例14～15、比較例11＞実施例1で用いたシリカAのかわりに、それぞれ表3に示した無機微粒子を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーNo. 14～15及び比較トナーNo. 11を得、実施例1と同様の評価をした。その結果を表5に示す。

【0275】

【表1】

無機微粒子1	組成	平均一次粒径 (nm)	帯電量 (mC/kg)
1-A	球形酸化チタン	200	-2.1
1-B	アタキ型酸化チタン	180	-2.6
1-C	酸化アルミニウム	280	+3.6
1-D	酸化亜鉛	350	+2.2
1-E	酸化ジホスホリウム	320	-3.2
1-F	表面にアルミニウム酸化物を付着させた酸化チタン	250	+4.1
1-G	酸化アルミニウム	1200	-3.5
1-H	酸化マグネシウム	200	+20
1-I	α -酸化鉄	250	-5.3
1-J	アタキ型酸化チタン	75	-8.2
1-K	チタン酸ストロンチウム	700	-4.7
1-L	イソブチルアルコールで表面処理した球形酸化チタン	350	-7.6

【0276】

※ ※ 【表2】

無機微粒子2	組成	平均一次粒径 (nm)
2-A	イソブチルアルコールで表面処理した球形酸化チタン	45
2-B	ジメチルシリコンオイルで表面処理した球形酸化チタン	60
2-C	酸化アルミニウム	25
2-D	イソブチルアルコールで表面処理した酸化アルミニウム	55
2-E	アタキ型酸化チタン	75
2-F	イソブチルアルコールで表面処理した球形酸化チタン	80
2-G	酸化マグネシウム	60
2-H	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	40
2-I	アタキ型酸化チタン	90
2-J	イソブチルアルコールで表面処理した酸化アルミニウム	25

【0277】

★ ★ 【表3】

シリカ微粒子	組成	平均一次粒径 (nm)
シリカ-A	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	8
シリカ-B	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	12
シリカ-C	ジメチルシリコンオイルとヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	16
シリカ-D	ヘキサメチルジシランで表面処理したシリカ	40

【0278】

【表4】

	試- No. 又は 比較試- No.	試- 粒子	無機微粒子 1		無機微粒子 2		有機微粒子		清浄保持体 融着 (個数)	ハフト- 力	再転写	過酷放置 (個数)	帯電部材の 汚染 (本)
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)					
実施例 1	試- No.1	1	1-A	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	0	A	0.2	0	0
実施例 2	試- No.2	1	1-B	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	0	A	0.1	0	0
実施例 3	試- No.3	1	1-C	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	0	A	0.2	0	0
実施例 4	試- No.4	1	1-D	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	2	A	0.4	0	2
実施例 5	試- No.5	1	1-E	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	2	A	0.5	0	2
実施例 6	試- No.6	1	1-F	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	0	A	0.2	0	0
実施例 7	試- No.7	1	1-L	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	0	AB	0.2	0	2
比較例 1	比較試- No.1	1	-	-	2-A	0.15	初試-A	1.0	19	B	2.0	12	3
比較例 2	比較試- No.2	1	1-A	0.8	-	-	初試-A	1.0	12	B	1.5	8	7
比較例 3	比較試- No.3	1	1-A	0.8	2-A	1.0	-	-	13	A	3.0	10	2
比較例 4	比較試- No.4	1	1-G	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	22	B	2.5	20	14
比較例 5	比較試- No.5	1	1-H	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	17	B	1.7	12	15
比較例 6	比較試- No.6	1	1-I	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	12	B	1.2	10	12
比較例 7	比較試- No.7	1	1-J	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	14	B	1.7	10	10
比較例 8	比較試- No.8	1	1-K	0.8	2-A	0.15	初試-A	1.0	13	B	1.5	13	17

	トナーNo. 又は 比較トナーNo.	トナー粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		有機微粒子		滑感保持係数 (倍率)	ハフト力 がかり	再転写	過酷放置 (倍率)	帯電部材の 汚染 (本)
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)					
実施例8	トナーNo.8	1	1-A	0.8	2-B	0.15	3B-A	1.0	0	A	0.01	0	0
実施例9	トナーNo.9	1	1-A	0.8	2-C	0.15	3B-A	1.0	0	A	0.02	0	0
実施例10	トナーNo.10	1	1-A	0.8	2-D	0.15	3B-A	1.0	0	A	0.01	0	0
実施例11	トナーNo.11	1	1-A	0.8	2-E	0.15	3B-A	1.0	3	AB	0.04	2	2
実施例12	トナーNo.12	1	1-A	0.8	2-F	0.15	3B-A	1.0	0	A	0.01	0	0
実施例13	トナーNo.13	1	1-A	0.8	2-G	0.15	3B-A	1.0	2	AB	0.05	2	5
実施例14	トナーNo.14	1	1-A	0.8	2-A	0.15	3B-B	1.0	0	A	0.01	0	0
実施例15	トナーNo.15	1	1-A	0.8	2-A	0.15	3B-C	1.0	0	A	0.01	0	0
比較例9	比較トナーNo.9	1	1-A	0.8	2-H	0.15	3B-A	1.0	18	B	1.4	14	10
比較例10	比較トナーNo.10	1	1-A	0.8	2-I	0.15	3B-A	1.0	11	B	1.1	8	11
比較例11	比較トナーNo.11	1	1-A	0.8	2-A	0.15	3B-D	1.0	13	B	2.7	10	2

【0280】＜実施例16～19＞トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外は実施例1と同様に製造した表6に示すトナー粒子(2)～(5)を用いる以外は、実施例1と同様にして粒度分布の異なるトナーNo. 16～19を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表9に示し、評価結果を表10に示す。

【0281】＜実施例20～23＞トナーに含有させるワックス成分として、表8にあるワックスB～Eを用いる以外は実施例1と同様にして得た表6に示すトナー粒

子(6)～(9)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo. 20～23を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表9に示し、評価結果を表10に示す。

【0282】＜実施例24～27＞重合開始剤量及び反応温度を調節することにより、GPC測定のパーク分子量を調整した以外は実施例1と同様にして得た表6に示すトナー粒子(10)～(13)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo. 24～27を得、実施例1と

同様に評価した。トナーの物性を表9に示し、評価結果を表10に示す。

【0283】＜実施例28～30＞モノマー成分として、マレイン酸モノブチルエステルを併用する以外は実施例1と同様にして得た表6に示すトナー粒子(14)～(16)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo. 28～30を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0284】＜実施例31＞荷電制御剤のサリチル酸アルミニウム化合物を添加しない以外は実施例1と同様に得た表7に示すトナー粒子(17)を用いる以外 *

＜実施例33～35＞

・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

・C. 1. ピグメントブルー15:3

・ベヘニルベヘネート(融点:73℃)(ワックスA)

・サリチル酸アルミニウム化合物

上記材料を予備混合した後に、130℃に設定した二軸混練押し出し機によって熔融混練を行なった。混練物を冷却後、粗粉碎しジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリタイゼーションシステム1型(奈良機械製作所社製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した表7に示すトナー粒子(19)～(21)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo. 33～35を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0287】＜実施例36＞結着樹脂として、スチレン-アクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外は実施例33と同様にして得た表7に示すトナー粒子(22)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo. 36を得、実施例1と同様に評価した。トナー

*は、実施例1と同様にトナーNo. 31を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0285】＜実施例32＞荷電制御剤のサリチル酸アルミニウム化合物の添加量を4質量部にとすること、分級工程、分級条件をかえた以外は実施例1と同様にして得た表7に示すトナー粒子(18)を用いる以外は、実施例1と同様にトナーNo. 32を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0286】

100質量部

7質量部

10質量部

2質量部

の物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0288】＜実施例37＞実施例1の無機微粒子1-A:0.8質量部のかわりに、無機微粒子1-A:0.4質量部と無機微粒子1-C:0.4質量部を併用する以外は実施例1と同様にしてトナーNo. 37を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0289】＜実施例38＞実施例1の無機微粒子2-A:0.15質量部のかわりに、無機微粒子2-A:0.1質量部と無機微粒子2-C:0.1質量部を併用する以外は実施例1と同様にしてトナーNo. 38を得、実施例1と同様に評価した。トナーの物性を表11に示し、評価結果を表12に示す。

【0290】

【表6】

ト 粒子	粒度		示差熱分析吸熱ピーク		ピーク 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
	重量平均粒径 (μm)	4 μm 以下 (個数%)	ピーク温度	半値幅				SF-1	SF-2
1	7.3	8.3	73	3.2	22000	4.1	-58	112	104
2	7.8	3.7	73	3.2	23000	4.0	-54	111	104
3	8.5	2.6	73	3.2	22000	4.2	-45	113	106
4	3.9	69	73	3.2	21000	4.3	-78	110	105
5	6.8	23.2	73	3.2	22000	4.0	-72	112	105
6	7.2	7.8	65	2.8	21000	4.3	-65	110	104
7	7.4	8.3	87	4.0	24000	4.4	-55	109	103
8	7.2	8.1	95	4.7	20000	4.2	-50	114	107
9	7.3	8.5	75	14	22000	4.0	-51	110	106
10	7.2	7.5	73	3.2	12000	4.2	-60	112	106
11	7.0	8.8	73	3.2	17000	4.1	-61	110	104
12	7.5	7.8	73	3.2	27000	3.9	-57	113	105
13	7.2	8.5	73	3.2	32000	4.2	-63	111	105
14	7.1	8.0	73	3.2	21000	8.3	-60	111	104
15	7.3	7.0	73	3.2	23000	11.5	-63	109	103
16	7.3	7.3	73	3.2	23000	18.0	-67	112	106

【0291】

20【表7】

ト 粒子	粒度		示差熱分析吸熱ピーク		ピーク 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
	重量平均粒径 (μm)	4 μm 以下 (個数%)	ピーク温度	半値幅				SF-1	SF-2
17	7.8	3.3	73	3.2	20000	4.3	-38	113	105
18	4.1	68	73	3.2	25000	4.5	-84	111	104
19	7.3	7.8	73	3.2	21000	1.5	-56	118	113
20	7.1	8.0	73	3.2	28000	1.7	-57	160	136
21	7.0	7.7	73	3.2	22000	1.6	-54	173	144
22	7.0	8.3	73	3.2	22000	14.0	-48	119	113

【0292】

【表8】

ワックス	組成	融点 (°C)	半値幅 (°C)
A	ヘンセルヘート	73	3.2
B	ペラフィンワックス	65	2.8
C	ペラフィンワックス	87	4.0
D	オクチレンワックス	95	4.7
E	オクチレンワックス	76	14.2

【0293】

【表9】

	イ- Na	イ- 粒子	無機微粒子 1		無機微粒子 2		有機微粒子		粒度		示差熱分析吸熱		酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/g)	形状係数		
			微粒子 No.	割合量 (質量部)	微粒子 No.	割合量 (質量部)	微粒子 No.	割合量 (質量部)	重量平均 粒径 (μm)	4μm 以下 (体積%)	イ- 温度	イ- 半値			SF-1	SF-2	
実施例 16		2	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.8	3.7	73	3.2	23000	4.0	-56	111	104
実施例 17		3	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	8.5	2.6	73	3.2	22000	4.2	-50	113	106
実施例 18		4	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	3.9	69	73	3.2	21000	4.3	-76	110	105
実施例 19		5	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	6.8	23.2	73	3.2	22000	4.0	-72	112	105
実施例 20		6	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.2	7.8	66	2.8	21000	4.3	-66	110	104
実施例 21		7	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.4	8.3	87	4.0	24000	4.4	-57	109	103
実施例 22		8	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.2	8.1	96	4.7	20000	4.2	-52	114	107
実施例 23		9	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.3	8.5	76	14	22000	4.0	-52	110	106
実施例 24		10	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.2	7.5	73	3.2	12000	4.2	-61	112	106
実施例 25		11	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.0	8.8	73	3.2	17000	4.1	-60	110	104
実施例 26		12	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.5	7.8	73	3.2	27000	3.7	-58	113	105
実施例 27		13	1-A	0.8	2-A	0.15	37B-A	1.0	7.2	8.5	73	3.2	32000	4.2	-64	111	105

	ト- No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハフトン ガサツキ	ワブリ	再転写	過酷放置 (個数)	帯電部材の 汚染 (本)
実施例 16	ト- No.16	0	A	0.2	0.02	0	0
実施例 17	ト- No.17	0	A	0.4	0.05	0	2
実施例 18	ト- No.18	6	AB	0.6	0.05	2	3
実施例 19	ト- No.19	3	AB	0.4	0.04	0	2
実施例 20	ト- No.20	0	A	0.1	0.01	0	0
実施例 21	ト- No.21	0	A	0.2	0.01	0	0
実施例 22	ト- No.22	4	AB	0.6	0.05	0	3
実施例 23	ト- No.23	5	A	0.5	0.03	2	2
実施例 24	ト- No.24	3	AB	0.5	0.04	3	3
実施例 25	ト- No.25	0	A	0.1	0.01	0	0
実施例 26	ト- No.26	0	A	0.1	0.02	0	0
実施例 27	ト- No.27	0	A	0.2	0.02	0	0

【0295】

【表11】

	試料No.	試料 粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		有機微粒子		粒度		示差熱分析吸熱		分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	重量平均 粒径 (μm)	4 μm 以下 (割合%)	試料 温度	試料 半価幅				SP-1	SP-2
実施例28	13-No.28	14	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.1	8.0	73	3.2	21000	8.3	-62	111	104
実施例29	13-No.29	15	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.3	7.0	73	3.2	23000	11.5	-63	109	103
実施例30	13-No.30	16	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.3	7.3	73	3.2	23000	18.0	-66	112	106
実施例31	13-No.31	17	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.8	3.3	73	3.2	20000	4.3	-38	113	108
実施例32	13-No.32	18	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	4.1	63	73	3.2	26000	4.6	-85	111	104
実施例33	13-No.33	19	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.3	7.8	73	3.2	21000	1.6	-58	118	113
実施例34	13-No.34	20	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.1	8.0	73	3.2	23000	1.7	-56	160	136
実施例35	13-No.35	21	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.0	7.7	73	3.2	22000	1.6	-55	173	144
実施例36	13-No.36	22	1-A	0.8	2-A	0.15	30B-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	22000	14.0	-49	119	113
実施例37	13-No.37	1	1-A 1-C	0.4 0.4	2-A	0.8	30B-A	1.0	7.3	8.3	73	3.2	22000	4.1	-55	112	104
実施例38	13-No.38	1	1-A	0.8	2-A 2-C	0.1 0.1	30B-A	1.0	7.3	8.3	73	3.2	22000	4.1	-61	112	104

	トナー No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハフトン オフセット	オフセット	再転写	過酷放置 (個数)	帯電部材の 汚染 (本)
実施例 28	トナー No. 28	0	A	0.1	0.02	0	0
実施例 29	トナー No. 29	2	AB	0.4	0.04	0	2
実施例 30	トナー No. 30	4	AB	0.7	0.05	0	3
実施例 31	トナー No. 31	0	A	0.5	0.05	0	2
実施例 32	トナー No. 32	6	AB	0.6	0.02	3	0
実施例 33	トナー No. 33	2	A	0.3	0.03	0	2
実施例 34	トナー No. 34	4	A	0.5	0.04	0	2
実施例 35	トナー No. 35	7	AB	0.7	0.07	3	4
実施例 36	トナー No. 36	4	A	0.6	0.06	2	3
実施例 37	トナー No. 37	0	A	0.1	0.02	0	0
実施例 38	トナー No. 38	0	A	0.1	0.02	0	0

【0297】(トナー粒子の製造例23)2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水700質量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450質量部を投入し、50℃に加温した後、高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、10000rpmにて攪拌し *

(モノマー) スチレン

n-ブチルアクリレート

(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3

(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物

(離型剤) ベヘニルベヘネート(融点:73℃)(ワックスA)

(極性樹脂) 飽和ポリエステル樹脂

(酸価; 10mg KOH/g, ピーク分子量; 15,000)

(架橋剤) ジビニルベンゼン

を用意し、上記処方方を50℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて9000rpmにて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5質量部を加えて溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0299】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、8000rpmで攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、1時間後に昇温速度40℃/hrで70℃に昇温し、さらに4時間後、昇温速度40℃/hrで80℃に昇温し、その後は80℃にて5時間重合させた。

【0300】重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、反応生成物を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥、分級することにより、シアントナー粒子(23)を得た。

【0301】<実施例39>シアントナー粒子(23);100質量部に対して、平均一次粒径が200nm(帯電量;-2.1mC/kg)のルチル型酸化チタ

*た。これに1.0M-CaCl₂水溶液75質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

【0298】一方、分散質として

170質量部

30質量部

14質量部

2質量部

30質量部

20質量部

0.5質量部

ン微粒子(無機微粒子1A);0.5質量部をヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機(株))で4000rpmにて3分間混合分散してトナー前駆体を得たのち、同ヘンシェルミキサーに、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子(シリカA);1質量部、及び、平均一次粒径が45nmのイソブチルシランで表面処理された酸化チタン微粒子(無機微粒子2A);0.15質量部を添加して、3000rpmにて5分間混合分散してトナーNo.39を得た。

【0302】トナーNo.39の重量平均粒径は7.0μm、4μm以下の粒子は8.3個数%であった。トナー1の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナーNo.39のGPC測定でのピーク分子量は21000であった。トナーNo.39の酸価は4.2mg KOH/gであった。トナーNo.39の帯電量は-58mC/kgであった。トナーNo.39の形状係数SF-1は109、SF-2は104であった。

【0303】<実施例40~45及び比較例12~16

>実施例39で用いた無機微粒子1Aのかわりに、表1に示した無機微粒子を表15に示すように用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 40~45及び比較トナーNo. 12~16を得た。得られたトナーNo. 40~45及び比較トナーNo. 12~16の物性を表15に示す。

【0304】<比較例17>実施例39で用いた無機微粒子1Aを用いない以外は、実施例39と同様にして比較トナーNo. 17を得た。得られた比較トナーNo. 17の物性を表15に示す。

【0305】<比較例18>実施例39で用いた無機微粒子2Aを用いない以外は、実施例39と同様にして比較トナーNo. 18を得た。得られた比較トナーNo. 18の物性を表15に示す。

【0306】<比較例19>実施例39で用いたシリカAを用いないこと、無機微粒子2Aの添加量を1.0質量部にする以外は実施例39と同様にして比較トナーNo. 19を得た。得られた比較トナーNo. 19の物性を表15に示す。

【0307】<実施例46~51及び比較例20~21>実施例39で用いた無機微粒子2Aのかわりに、表2に示した無機微粒子を表15に示すように用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 46~51及び比較トナーNo. 20~21を得た。得られたトナーNo. 46~51及び比較トナーNo. 20~21の物性を表15に示す。

【0308】<実施例52~53及び比較例22>実施例39で用いたシリカ微粒子Aのかわりに、表3に示したシリカ微粒子を表15に示すように用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 52~53及び比較トナーNo. 22を得た。得られたトナーNo. 52~53及び比較トナーNo. 22の物性を表15に示す。

【0309】(トナー粒子の製造例24~27)トナー粒子の製造例23において、トナー製造の分級工程の分級条件をかえる以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子24~27を得た。 *

(トナー粒子の製造例39~41)

(結着樹脂) スチレン-アクリル酸ブチル共重合体	100質量部
(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3	7質量部
(離型剤) ベヘニルベヘネート(融点:73℃)(ワックスA)	10質量部
(荷電制御剤) サリチル酸のA1化合物	2質量部

上記材料を予備混合した後に、130℃に設定した二軸混練押し出し器によって熔融混練を行った混練物を冷却後、粗粉碎をしジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎をし、さらに風力分級機を用いて分級した。さらに、ハイブリタイゼーションシステム1型(奈良機械製作所製)を用いて、機械的衝撃力により表面処理し、表面形状係数を調整した、表17に示すトナー粒子32を得た。ハイブリタイゼーションシステム型による表面処理条件を変更して表17に示すトナー粒子33及び34

*【0310】<実施例54~57>実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子24~27を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 54~57を得た。得られたトナーNo. 54~57の物性を表17に示す。

【0311】(トナー粒子の製造例28~31)トナー粒子の製造例23で用いたワックスAにかえて表8に示したワックスB~Eを用いる以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子28~31を得た。

【0312】<実施例58~61>トナーの製造例23で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子28~31を用いる以外は実施例23と同様にしてトナーNo. 58~61を得た。得られたトナーNo. 58~61の物性を表17に示す。

【0313】(トナー粒子の製造例32~35)トナー粒子の製造例23において、重合開始剤及び反応温度を調節することにより、GPC測定でのピーク分子量を調整した以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子32~35を得た。

【0314】<実施例62~65>実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子32~35を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 62~65を得た。得られたトナーNo. 62~65の物性を表17に示す。

【0315】(トナー粒子の製造例36~38)トナー粒子の製造例23において、n-ブチルアクリレートにかえて、n-ブチルアクリレートとマレイン酸ブチルエステルを併用する以外はトナー粒子の製造例23と同様にして、表13に示すトナー粒子36~38を得た。

【0316】<実施例66~68>実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子66~68を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 66~68を得た。得られたトナーNo. 66~68の物性を表18に示す。

【0317】

を得た。

【0318】<実施例69~71>実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子32~34を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 69~71を得た。得られたトナーNo. 69~71の物性を表18に示す。

【0319】(トナー粒子の製造例42)トナー粒子の製造例39において、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸ブチルのかわりに、ポリエステル樹脂(プロボキシ

化ビスフェノールとフマル酸の縮重合体)を用いる以外はトナー粒子の製造例39と同様にして、表18に示すトナー粒子42を得た。

【0320】<実施例72>実施例39で用いたトナー粒子23にかえてトナー粒子42を用いる以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 72を得た。得られたトナーNo. 72の物性を表18に示す。

【0321】<実施例73>実施例39において、無機微粒子1A; 0.5質量部のかわりに、無機微粒子1A; 0.3質量部と無機微粒子1C; 0.3質量部を併用する以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 73を得た。得られたトナーNo. 73の物性を表18に示す。

【0322】<実施例74>実施例39において、無機微粒子2A; 0.15質量部のかわりに、無機微粒子2A; 0.1質量部と無機微粒子2C; 0.1質量部を併用する以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 74を得た。得られたトナーNo. 74の物性を表18に示す。

【0323】<実施例75>実施例39において、無機微粒子1A, 2A及びシリカ微粒子Aを同時にトナー粒子23と3000rpmにて5分間混合分散する以外は実施例39と同様にしてトナーNo. 75を得た。得られたトナーNo. 75の処方を表19に、物性を表20に示す。

【0324】<実施例76>実施例39において、無機微粒子1Aと同時に非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物; 0.25質量部を混合分散する以*

*外は実施例39と同様にしてトナーNo. 76を得た。この非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物は、X線回折測定において、測定角 2θ が6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。得られたトナーNo. 76の処方を表19に、物性を表20に示す。

【0325】<実施例77~84>実施例76において、非晶性のジアルキルサリチル酸のアルミニウム錯化合物; 0.25質量部にかえて、表14に示した芳香族化合物を表19に示す添加量で用いた以外は実施例76と同様にしてトナーNo. 77~84を得た。ここで、「非晶性ジアルキルサリチル酸のジルコニウム錯化合物4B」、「非晶性ジアルキルサリチル酸のクロム錯化合物4C」、及び、「非晶性モノアゾ系Fe錯化合物4D」は、X線回折測定において、測定角 2θ が6乃至40degreeの範囲に測定強度が10000cps以上で、かつ半値半幅が0.3degree以下であるピークを有していないことを確認した。また、「結晶性アゾ系Fe錯化合物4E」は、X線回折測定において、測定強度が最大のピークとして、 $2\theta=13.6\text{degree}$ に測定強度が15000cpsであり、半値半幅=0.13のピークを有しており、結晶性物質であることを確認した。得られたトナーNo. 77~84の処方を表19に、物性を表20に示す。

【0326】

【表13】

トナー 粒子	粒度		示差熱分析吸熱ピーク		分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
	重量平均粒径 (μm)	4 μm 以下 (個数%)	ピーク温度	半値幅				SF-1	SF-2
23	7.0	8.8	73	3.2	21000	4.2	-58	109	104
24	7.6	3.1	73	3.2	22000	4.0	-49	110	104
25	8.3	2.8	73	3.2	23000	4.2	-46	112	105
26	3.9	87.0	73	3.2	22000	4.3	-78	109	105
27	8.6	22.0	73	3.2	21000	4.1	-77	110	105
28	7.1	8.2	65	2.8	21000	4.3	-54	110	104
29	7.2	8.1	87	4.0	23000	4.4	-59	109	103
30	7.2	8.2	95	4.7	20000	4.3	-51	113	106
31	7.2	8.2	75	14	22000	4.2	-51	110	108
32	7.3	7.4	73	3.2	12000	4.2	-53	111	108
33	7.0	8.7	73	3.2	17000	4.1	-53	110	104
34	7.4	8.0	73	3.2	27000	4.1	-60	112	105
35	7.3	8.2	73	3.2	32000	4.2	-60	111	105
36	7.3	7.5	73	3.2	21000	8.3	-56	110	104
37	7.3	7.2	73	3.2	23000	11.5	-57	109	103
38	7.2	7.3	73	3.2	23000	18	-52	111	106
39	7.2	8.0	73	3.2	21000	1.5	-59	119	115
40	7.1	8.2	73	3.2	23000	1.7	-61	162	138
41	7.0	8.0	73	3.2	22000	1.6	-69	171	146
42	7.1	8.4	73	3.2	22000	14	-62	119	112

芳香族化合物 種類	組成
4A	非晶性ジフェニルメタン酸のアミン錯化合物
4B	非晶性ジフェニルメタン酸のジフェニル錯化合物
4C	非晶性ジフェニルメタン酸のクロム錯化合物
4D	非晶性ジフェニルメタン酸の鉄錯化合物
4E	結晶性ジフェニルメタン酸の鉄錯化合物

【0328】

* * 【表15】

	トケノ 及び 比較トケノ	トケ ナ	無結微粒子1		無結微粒子2		ナ微粒子		粒度		示差熱分析吸熱		分子量	酸価 (mgKOH/g)	容重量 (mC/g)	形状係数	
			微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)	重量平均 粒度 (μ m)	4 μ m 以下 (相対%)	トケ 温度	トケ 半値幅				SF-1	SF-2
実施例39	トケ-No.39	23	1-A	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-60	107	104
実施例40	トケ-No.40	23	1-B	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-57	7	7
実施例41	トケ-No.41	23	1-C	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-56	7	7
実施例42	トケ-No.42	23	1-D	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-51	7	7
実施例43	トケ-No.43	23	1-E	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-59	7	7
実施例44	トケ-No.44	23	1-F	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-50	7	7
実施例45	トケ-No.45	23	1-L	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-62	7	7
比較例12	比較トケ-No.12	23	1-G	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-60	7	7
比較例13	比較トケ-No.13	23	1-H	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-56	7	7
比較例14	比較トケ-No.14	23	1-I	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-55	7	7
比較例15	比較トケ-No.15	23	1-J	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-60	7	7
比較例16	比較トケ-No.16	23	1-K	0.5	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-58	7	7
比較例17	比較トケ-No.17	23	-	-	2-A	0.15	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-57	7	7
比較例18	比較トケ-No.18	23	1-A	0.5	-	-	39-A	1.0	7	7	7	7	7	7	-59	7	7
比較例19	比較トケ-No.19	23	1-A	0.5	2-A	1.0	-	-	7	7	7	7	7	7	-50	7	7

【0329】

50 【表16】

	I-I-Na 及び 比較I-I-Na	I-I- 数子	無機微粒子1		無機微粒子2		I-I微粒子		粒度		示差熱分析吸熱 I-I		I-I 分子量	酸価 (mgKOH/g)	重量 (mChg)	形状係数	
			微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)	重量平均 粒度 (μ m)	4 μ m 以下 (割合%)	I-I 温度	半値幅				SP-1	SP-2
実施例 46	I-I-Na46	23	1-A	0.5	2-B	0.15	I-I-A	1.0	7.0	8.3	73	3.2	21000	4.2	-62	109	104
実施例 47	I-I-Na47	23	1-A	0.5	2-C	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-59	↑	↑
実施例 48	I-I-Na48	23	1-A	0.5	2-D	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-60	↑	↑
実施例 49	I-I-Na49	23	1-A	0.5	2-E	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-59	↑	↑
実施例 50	I-I-Na50	23	1-A	0.5	2-F	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-61	↑	↑
実施例 51	I-I-Na51	23	1-A	0.5	2-G	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-66	↑	↑
比較例 20	比較I-I-Na20	23	1-A	0.5	2-H	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-66	↑	↑
比較例 21	比較I-I-Na21	23	1-A	0.5	2-I	0.15	I-I-A	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-60	↑	↑
実施例 52	I-I-Na52	23	1-A	0.5	2-A	0.15	I-I-B	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-63	↑	↑
実施例 53	I-I-Na53	23	1-A	0.5	2-A	0.15	I-I-C	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-66	↑	↑
比較例 22	比較I-I-Na22	23	1-A	0.5	2-A	0.15	I-I-D	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-66	↑	↑

【0330】

【表17】

	例-Na	例- 粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		例-微粒子		粒度		示差熱分析吸熱		分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
			微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)	重量平均 粒度 (μm)	4 μm 以下 (割合%)	例- 温度	例- 半価幅				SF-1	SF-2
実施例 54	例-Na 54	24	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.5	3.1	73	3.2	23000	4.0	-61	110	104
実施例 55	例-Na 55	25	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	8.3	2.8	73	3.2	23000	4.2	-49	112	105
実施例 56	例-Na 56	26	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	3.9	67.0	73	3.2	23000	4.3	-79	109	105
実施例 57	例-Na 57	27	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	6.6	22.0	73	3.2	21000	4.1	-78	110	105
実施例 58	例-Na 58	28	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.1	8.2	65	2.8	21000	4.3	-66	110	104
実施例 59	例-Na 59	29	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.2	8.1	87	4.0	23000	4.4	-61	109	103
実施例 60	例-Na 60	30	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.2	8.2	75	4.7	20000	4.3	-54	113	106
実施例 61	例-Na 61	31	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.2	8.2	75	14	27000	4.2	-65	110	106
実施例 62	例-Na 62	32	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.3	7.4	73	3.2	13000	4.2	-66	111	106
実施例 63	例-Na 63	33	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.0	8.7	73	3.2	17000	4.1	-67	110	104
実施例 64	例-Na 64	34	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.4	8.0	73	3.2	27000	4.1	-63	112	105
実施例 65	例-Na 65	35	1-A	0.5	2-A	0.15	例-A	1.0	7.3	8.2	73	3.2	37000	4.2	-61	111	105

【0331】

【表18】

【0332】
【表19】

	試料Na	試料粒子	無機微粒子1		無機微粒子2	有機微粒子	粒度 重量平均 粒径 (μm)	示差熱分析吸熱 試料		比- γ 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
			微粒子 Na	混合量 (質量部)	微粒子 Na	混合量 (質量部)		比- γ 温度	半価幅				SP-1	SP-2
実施例66	試料-Na66	36	1-A	0.5	2-A	0.15	7.3	7.5	78	3.2	21000	-57	110	104
実施例67	試料-Na67	37	1-A	0.5	2-A	0.15	7.3	7.2	78	3.2	23000	-57	109	103
実施例68	試料-Na68	38	1-A	0.5	2-A	0.15	7.2	7.3	78	3.2	23000	-54	111	106
実施例69	試料-Na69	39	1-A	0.5	2-A	0.15	7.2	8.0	78	3.2	21000	-61	119	115
実施例70	試料-Na70	40	1-A	0.5	2-A	0.15	7.1	8.2	78	3.2	23000	-61	162	138
実施例71	試料-Na71	41	1-A	0.5	2-A	0.15	7.0	8.0	78	3.2	23000	-70	171	146
実施例72	試料-Na72	42	1-A	0.5	2-A	0.15	7.1	8.4	78	3.2	23000	-64	119	112
実施例73	試料-Na73	23	1-A 1-C	0.3 0.3	2-A	0.15	7.0	8.3	78	3.2	21000	-60	109	104
実施例74	試料-Na74	25	1-A	0.5	2-A 2-C	0.1 0.1	7.0	8.3	78	3.2	21000	-62	109	104

10

20

30

40

	トナー No.	トナー 粒子	無機微粒子 1		無機微粒子 2		シリカ微粒子		添加した芳香族化合物	
			微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	微粒子 No.	混合量 (質量部)	化合物 No.	混合量 (質量部)
実施例 75	トナー No. 75	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	-	-
実施例 76	トナー No. 76	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	0.25
実施例 77	トナー No. 77	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-B	0.25
実施例 78	トナー No. 78	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	0.002
実施例 79	トナー No. 79	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	0.005
実施例 80	トナー No. 80	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	1.0
実施例 81	トナー No. 81	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-A	1.5
実施例 82	トナー No. 82	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-C	0.25
実施例 83	トナー No. 83	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-D	0.3
実施例 84	トナー No. 84	23	1-A	0.5	2-A	0.15	シリカ-A	1.0	4-E	0.3

【0333】

* * 【表20】

	粒度		示差熱分析吸熱ピーク		ビナ 分子量	酸価 (mgKOH/g)	帯電量 (mC/kg)	形状係数	
	重量平均粒径 (μm)	4μm以下 (個数%)	ピーク温度	半値幅				SF-1	SF-2
実施例 75	7.0	8.8	73	3.2	21000	4.2	-62	109	104
実施例 76	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑
実施例 77	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑
実施例 78	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-63	↑	↑
実施例 79	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-63	↑	↑
実施例 80	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-67	↑	↑
実施例 81	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-68	↑	↑
実施例 82	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-64	↑	↑
実施例 83	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-65	↑	↑
実施例 84	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-64	↑	↑

【0334】(評価方法) 図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いた画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLBP-2160(キヤノン製)に、実施例39～84及び比較例12～22、トナーNo. 39～84及び比較トナーNo. 12～22を適用し、評価を行った。

【0335】低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着については、15℃/10%RHの低温低湿環境において、25%印字率のベタ画像を連続プリント(5000枚)した後評価した。

【0336】潜保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上に現れたトナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数で評価した。

【0337】なお、トナー融着に伴うドット上の白抜け欠陥の数が、0～2個は優、3～6個は良、7～9個は可、10個以上は不可のレベルである。

【0338】低湿環境下で発生するカブリ現象については、23℃/5%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続プリント(5000枚)した後、潜像保持体上のカブリを測定した。

【0339】カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、レファレンステープの反射率との差をリフレクトメーター(東京電色(株)製)により測定した。

【0340】なお、潜像保持体上のカブリが、10%未満は優、10%以上18%未満は可、18%以上は不可となるレベルである。

【0341】各実施例及び比較例の評価結果を表21～25に示す。

【0342】

【表21】

	トナー No. 及び 比較トナー No.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 39	トナー No. 39	0	4
実施例 40	トナー No. 40	0	4
実施例 41	トナー No. 41	0	4
実施例 42	トナー No. 42	2	6
実施例 43	トナー No. 43	2	6
実施例 44	トナー No. 44	0	4
実施例 45	トナー No. 45	0	4
比較例 12	比較トナー No. 12	25	26
比較例 13	比較トナー No. 13	22	23
比較例 14	比較トナー No. 14	20	20
比較例 15	比較トナー No. 15	21	24
比較例 16	比較トナー No. 16	15	23
比較例 17	比較トナー No. 17	21	21
比較例 18	比較トナー No. 18	18	20
比較例 19	比較トナー No. 19	18	23

【0343】

【表22】

	トナー No. 及び 比較トナー No.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 46	トナー No. 46	0	6
実施例 47	トナー No. 47	0	4
実施例 48	トナー No. 48	0	6
実施例 49	トナー No. 49	2	7
実施例 50	トナー No. 50	0	4
実施例 51	トナー No. 51	2	7
比較例 20	比較トナー No. 20	24	23
比較例 21	比較トナー No. 21	20	20
実施例 52	トナー No. 52	0	4
実施例 53	トナー No. 53	0	6
比較例 22	比較トナー No. 22	18	25

【0344】

【表23】

	トナー No.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 54	トナー No. 54	0	6
実施例 55	トナー No. 55	0	6
実施例 56	トナー No. 56	4	8
実施例 57	トナー No. 57	2	7
実施例 58	トナー No. 58	0	6
実施例 59	トナー No. 59	0	6
実施例 60	トナー No. 60	3	8
実施例 61	トナー No. 61	3	9
実施例 62	トナー No. 62	2	7
実施例 63	トナー No. 63	0	6
実施例 64	トナー No. 64	0	6
実施例 65	トナー No. 65	0	7

【0345】

【表24】

(41)

特開2001-318487

	トナー No.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 66	トナー No. 66	0	6
実施例 67	トナー No. 67	2	6
実施例 68	トナー No. 68	2	7
実施例 69	トナー No. 69	2	6
実施例 70	トナー No. 70	3	7
実施例 71	トナー No. 71	5	9
実施例 72	トナー No. 72	3	8
実施例 73	トナー No. 73	0	4
実施例 74	トナー No. 74	0	4

【0346】

【表25】

	トナー No.	融着 (個)	カブリ (%)
実施例 75	トナー No. 75	9	10
実施例 76	トナー No. 76	0	2
実施例 77	トナー No. 77	0	2
実施例 78	トナー No. 78	0	4
実施例 79	トナー No. 79	0	3
実施例 80	トナー No. 80	0	3
実施例 81	トナー No. 81	0	4
実施例 82	トナー No. 82	0	3
実施例 83	トナー No. 83	0	3
実施例 84	トナー No. 84	0	4

【0347】＜実施例85～122、比較例23～33＞
図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いる画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLB P-2160（キヤノン製）を、トナー担持体の回転周速が400mm/sec、トナー塗布ブレードをショアーD硬度50度のポリアミド含有ゴム層を有する弾性ブレードとなるように改造し、現像条件として、交流バイアス： $V_{pp}=1700$ （V）、 $f=3400$ （Hz）、直流バイアス： $|DC|=300\sim450$ 、 $|V_{back}|=220\pm20$ V、現像スリーブと感光体ドラムとの間隔= $270\mu m$ 、現像スリーブ上のトナー層厚= $20\pm10\mu m$ に設定し、トナーNo. 1～38及び比較トナーNo. 1～11を適用し、評価を行った。

【0348】低湿環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着及びハーフトーン画像のガッツキやカブリについては、 $15^{\circ}C/5\%RH$ の低温低湿環境において、4%印字率のライン画像を連続プリント（5000枚）した後、評価した。

【0349】潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上にあらわれたトナー融着に伴うドット状の白抜け欠陥の数で評価した。

【0350】ハーフトーン画像のガッツキについては、反射濃度が0.6の600線のハーフトーン画像で評価し、A、AB、B、Cの4段階で示した。ハーフトーン画像のガッツキの評価基準は、実施例1と同じである。

【0351】カブリについては、潜像保持体上のカブリ

をテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、リファレンスのテープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

【0352】多数枚印刷時のトナーのボタ落ち現象については、23℃/50%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続で2万枚プリントした後、ハーフトーン画像をプリントし、画像上に現れたドットの数で評価した。

【0353】多数枚印刷時のカブリ現象については、23℃/50%RHの環境で、1%印字率のライン画像を連続で1万枚プリントした後、潜像保持体上のカブリを測定した。

【0354】再転写現象については、32.5℃/95%RHの高温高湿環境で4%印字率のライン画像を連続*

*プリントした後に評価した。現像順で1番先のイエローステーションに現像カートリッジを入れて、4色重ね（4回転写工程を行う）モードでプリントアウトした時のハーフトーン画像の反射濃度と、1色モード（1回の転写工程）でプリントアウトしたハーフトーン画像の反射濃度との差から評価した。

【0355】トナーを高温環境に放置した時のトナーのボタ落ち現象については、トナーを50℃の環境に1週間放置し、そのトナーを15℃/5%RHの環境でハーフトーン画像をプリントし、画像上にあらわれたドットの数で評価した。

【0356】評価結果を表26～29に示す。

【0357】

【表26】

	トナーNo.	融着 (個数)	多数枚耐久時		ハーフトーン カブリ	低温低温 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			ボタ落ち	カブリ (%)				
実施例85	トナーNo.1	0	0	2	A	0.4	0.04	0
実施例86	トナーNo.2	0	0	2	A	0.3	0.04	0
実施例87	トナーNo.3	0	0	2	A	0.4	0.03	0
実施例88	トナーNo.4	3	0	3	A	0.5	0.06	0
実施例89	トナーNo.5	3	0	3	A	0.6	0.06	0
実施例90	トナーNo.6	0	0	2	A	0.4	0.04	0
実施例91	トナーNo.7	1	0	2	AB	0.4	0.04	0
比較例23	比較トナーNo.1	23	15	28	B	2.4	0.16	16
比較例24	比較トナーNo.2	16	11	25	B	2.1	0.14	11
比較例25	比較トナーNo.3	18	13	31	A	3.2	0.28	14
比較例26	比較トナーNo.4	26	26	35	B	2.8	0.17	23
比較例27	比較トナーNo.5	21	18	31	B	2.0	0.14	14
比較例28	比較トナーNo.6	16	15	27	B	1.5	0.16	14
比較例29	比較トナーNo.7	18	17	32	B	2.0	0.18	16
比較例30	比較トナーNo.8	17	18	31	B	1.9	0.20	18

【0358】

※ ※ 【表27】

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	融着 (個数)	多数枚耐久時		ハーフトーン カブリ	低温低温 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			ボタ落ち	カブリ (%)				
実施例92	トナーNo.8	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例93	トナーNo.9	0	0	3	A	0.3	0.05	0
実施例94	トナーNo.10	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例95	トナーNo.11	4	2	8	AB	0.8	0.07	3
実施例96	トナーNo.12	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例97	トナーNo.13	4	2	9	AB	0.9	0.09	4
実施例98	トナーNo.14	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例99	トナーNo.15	0	0	5	A	0.5	0.04	0
比較例31	比較トナーNo.9	27	19	31	B	1.8	0.16	18
比較例32	比較トナーNo.10	17	13	28	B	1.6	0.14	12
比較例33	比較トナーNo.11	21	19	37	B	3.1	0.16	16

【0359】

【表28】

	トナーNo.	融着 (個数)	多数枚耐久時		フーテン カブリ	低温低温 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			カブリ 落ち	カブリ (%)				
実施例 100	トナーNo.16	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例 101	トナーNo.17	0	0	4	A	0.6	0.08	0
実施例 102	トナーNo.18	8	2	9	AB	0.9	0.09	3
実施例 103	トナーNo.19	4	0	6	AB	0.6	0.06	0
実施例 104	トナーNo.20	0	0	4	A	0.3	0.04	0
実施例 105	トナーNo.21	0	0	4	A	0.4	0.04	0
実施例 106	トナーNo.22	5	2	7	AB	0.9	0.09	0
実施例 107	トナーNo.23	7	3	13	A	0.7	0.08	3
実施例 108	トナーNo.24	4	2	11	AB	0.8	0.08	5
実施例 109	トナーNo.25	0	0	4	A	0.3	0.05	0
実施例 110	トナーNo.26	0	0	4	A	0.3	0.04	0
実施例 111	トナーNo.27	0	0	5	A	0.4	0.04	0

【0360】

* * 【表29】

	トナーNo.	融着 (個数)	多数枚耐久時		フーテン カブリ	低温低温 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			カブリ 落ち	カブリ (%)				
実施例 112	トナーNo.28	0	0	3	A	0.4	0.05	0
実施例 113	トナーNo.29	3	0	5	AB	0.7	0.07	0
実施例 114	トナーNo.30	5	0	6	AB	1.0	0.08	0
実施例 115	トナーNo.31	0	0	4	A	0.8	0.08	0
実施例 116	トナーNo.32	7	2	8	AB	0.9	0.05	3
実施例 117	トナーNo.33	3	0	4	A	0.6	0.06	0
実施例 118	トナーNo.34	5	0	5	A	0.8	0.07	0
実施例 119	トナーNo.35	8	3	10	AB	1.0	0.10	3
実施例 120	トナーNo.36	5	2	9	A	0.9	0.09	2
実施例 121	トナーNo.37	0	0	3	A	0.3	0.05	0
実施例 122	トナーNo.38	0	0	3	A	0.3	0.05	0

【0361】＜実施例123～127＞図8に示す画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLB P-2160（キヤノン製）を、トナー担持体の回転周速、及びトナー塗布ブレードを表30に示したように改造 ※

※し、トナーNo. 1を適用し、評価を行った。

【0362】評価結果を表31に示す。

【0363】

【表30】

	トナーNo.	トナー担持体の 回転周速 (mm/sec)	トナー塗布ブレード	
			材質	シャフト硬度
実施例 123	トナーNo.1	100	ポリブチルエラストマー	25度
実施例 124	トナーNo.1	200	ポリブチルエラストマー	40度
実施例 125	トナーNo.1	500	ポリブチルエラストマー	50度
実施例 126	トナーNo.1	700	ポリブチルエラストマー	65度
実施例 127	トナーNo.1	800	ポリブチルエラストマー	70度

【0364】

【表31】

	トナー No.	融着 (個数)	多数枚耐久時		ハーフトーン ガサツキ	低温低温 カブリ (%)	再転写	高温 過酷放置 (個数)
			ボタ落ち	カブリ (%)				
実施例 123	トナー No.1	0	0	4	A	0.5	0.04	2
実施例 124	トナー No.1	0	0	2	A	0.4	0.04	0
実施例 125	トナー No.1	0	0	1	A	0.2	0.03	0
実施例 126	トナー No.1	0	0	2	A	0.4	0.04	0
実施例 127	トナー No.1	0	0	6	A	0.5	0.04	2

【0365】＜実施例128～165及び比較例34～44＞図10に示す画像形成装置として、市販されているCLC-1000（キヤノン社製）の現像装置を図5に示す一成分現像方式の現像装置に変更し、さらに現像条件は、実施例85と同様になるように改造し、トナーNo. 1～38及び比較トナーNo. 1～11を適用し、評価を行った。評価用紙はA4サイズの転写紙（坪量80g/cm²）を使用した。

【0366】低温環境下で発生する潜像保持体へのトナー融着及びハーフトーン画像のガサツキやカブリについては、15℃/5%RHの低温低温環境において、4%印字率のライン画像を連続プリント（5000枚）した後に評価した。

【0367】潜像保持体へのトナー融着については、A3サイズのベタ画像上にあらわれたトナー融着に伴うドット状の白抜け欠陥の数で評価した。

【0368】ハーフトーン画像のガサツキについては、600dpiのドットサイズで、4ドット相当面積に1つのドットを打つハーフトーン画像で評価し、A、A B、B、Cの4段階で示した。ハーフトーン画像のガサ

ツキの評価基準は、実施例1と同じである。

【0369】カブリについては、潜像保持体上のカブリをテープで転写させ、そのテープを白紙に貼り、リファレンスのテープの反射率との差をリフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した。

【0370】再転写現像については、32.5℃/95%RHの高温高温環境で4%印字率のライン画像を連続プリント（5000枚）した後に評価した。現像順で1番先のイエローステーションの現像ユニットを入れて、4色重ねモードと単色モードでの反射濃度の差で評価した。

【0371】トナーを高温環境に放置した時のトナーのボタ落ち現象については、トナーを50℃の環境に1週間放置し、そのトナーを15℃/5%RHの環境でハーフトーン画像をプリントし、A3サイズの画像上にあらわれたドットの数で評価した。

【0372】評価結果を表32～35に示す。

【0373】

【表32】

87

88

	ト-No. 及び 比較ト-No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハフトン ガサツキ	カブリ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 128	ト-No.1	0	A	0.2	0.01	0
実施例 129	ト-No.2	0	A	0.2	0.01	0
実施例 130	ト-No.3	0	A	0.2	0.01	0
実施例 131	ト-No.4	1	A	0.4	0.02	0
実施例 132	ト-No.5	2	A	0.5	0.03	0
実施例 133	ト-No.6	0	A	0.3	0.01	0
実施例 134	ト-No.7	1	AB	0.2	0.01	0
比較例 34	比較ト-No.1	17	B	2.2	0.11	12
比較例 35	比較ト-No.2	13	B	1.6	0.10	9
比較例 36	比較ト-No.3	13	A	3.1	0.24	10
比較例 37	比較ト-No.4	22	B	2.6	0.12	20
比較例 38	比較ト-No.5	18	B	1.7	0.10	12
比較例 39	比較ト-No.6	13	B	1.4	0.12	10
比較例 40	比較ト-No.7	15	B	1.7	0.13	11
比較例 41	比較ト-No.8	13	B	1.6	0.15	13

【0374】

* * 【表33】

	ト-No. 及び 比較ト-No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハフトン ガサツキ	カブリ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 135	ト-No.8	0	A	0.2	0.01	0
実施例 136	ト-No.9	0	A	0.2	0.01	0
実施例 137	ト-No.10	0	A	0.2	0.01	0
実施例 138	ト-No.11	2	AB	0.5	0.03	2
実施例 139	ト-No.12	0	A	0.3	0.01	0
実施例 140	ト-No.13	2	AB	0.6	0.04	1
実施例 141	ト-No.14	0	A	0.2	0.01	0
実施例 142	ト-No.15	0	A	0.3	0.01	0
比較例 42	比較ト-No.9	18	B	1.4	0.11	14
比較例 43	比較ト-No.10	12	B	1.2	0.10	9
比較例 44	比較ト-No.11	14	B	2.9	0.10	11

【0375】

【表34】

	トナー No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハフマン ガガキ	お*リ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 143	トナー No.16	0	A	0.2	0.01	0
実施例 144	トナー No.17	0	A	0.4	0.04	0
実施例 145	トナー No.18	5	AB	0.6	0.05	1
実施例 146	トナー No.19	3	AB	0.5	0.04	0
実施例 147	トナー No.20	0	A	0.1	0.01	0
実施例 148	トナー No.21	0	A	0.2	0.01	0
実施例 149	トナー No.22	4	AB	0.6	0.05	0
実施例 150	トナー No.23	5	A	0.6	0.03	2
実施例 151	トナー No.24	3	AB	0.5	0.03	2
実施例 152	トナー No.25	0	A	0.1	0.01	0
実施例 153	トナー No.26	0	A	0.2	0.02	0
実施例 154	トナー No.27	0	A	0.2	0.01	0

【0376】

* * 【表35】

	トナー No.	潜像保持体 融着 (個数)	ハフマン ガガキ	お*リ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 155	トナー No.28	0	A	0.2	0.01	0
実施例 156	トナー No.29	2	AB	0.4	0.04	0
実施例 157	トナー No.30	4	AB	0.7	0.04	0
実施例 158	トナー No.31	0	A	0.5	0.04	0
実施例 159	トナー No.32	6	AB	0.6	0.02	2
実施例 160	トナー No.33	1	A	0.4	0.03	0
実施例 161	トナー No.34	4	A	0.5	0.04	0
実施例 162	トナー No.35	7	AB	0.7	0.06	3
実施例 163	トナー No.36	3	A	0.6	0.05	2
実施例 164	トナー No.37	0	A	0.2	0.02	0
実施例 165	トナー No.38	0	A	0.2	0.02	0

【0377】＜実施例166＞実施例128で用いた記録紙を坪量80g/m²のものの代わりに坪量64g/m²の記録紙を用いる以外は実施例128と同様にして評価した。結果を表36に示す。

【0378】＜実施例167＞実施例128で用いた評価機を図6に示す画像形成装置として、CLC700（キヤノン製）の現像装置を図5に示す一成分現像方式の現像装置に変更し、現像条件は、実施例85と同様になるように改造したこと以外は実施例128と同様にしてトナーを評価した。結果を表36に示す。

【0379】＜実施例168＞実施例167で用いた記録紙を坪量80g/m²の記録紙の代わりに坪量64g

／m²の記録紙を用いる以外は実施例128と同様にして評価した。結果を表36に示す。

【0380】＜比較例45＞比較例34で用いた比較トナーNo. 1を使用したことを除けば実施例167と同様に評価をした。結果を表36に示す。

【0381】＜比較例46＞比較例34で用いた比較トナーNo. 1を使用したことを除けば実施例168と同様に評価をした。結果を表36に示す。

【0382】尚、表36には、実施例128の評価結果を併記する。

【0383】
【表36】

	トナーNo. 及び 比較トナーNo.	評価機	記録紙 (g/m ²)	潜像保持体 用着 (個数)	ハフトン がけ	オフ	再転写	過酷放置 (個数)
実施例 128	トナー No.1	CLC1000 改造機 (図 10)	80	0	A	0.2	0.01	0
実施例 166	トナー No.1	CLC1000 改造機 (図 10)	64	0	A	0.2	0.02	0
実施例 167	トナー No.1	CLC700 改造機 (図 6)	80	0	A	0.2	0.02	1
実施例 168	トナー No.1	CLC700 改造機 (図 6)	64	1	A	0.4	0.06	0
比較例 45	比較トナー No.1	CLC1000 改造機 (図 10)	64	16	B	2.3	0.17	13
比較例 46	比較トナー No.1	CLC700 改造機 (図 6)	64	17	B	2.2	0.18	12

【0384】＜実施例169＞シアントナー粒子(1) 100質量部に対して、平均一次粒径が8nmのヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリカ微粒子(シリカーA)：1質量部、平均一次粒径が25nmの未処理の酸化アルミニウム微粒子(無機微粒子2-C)：0.15質量部、平均一次粒径が200nm、帯電量が-2.1mC/kgの未処理のルチル型酸化チタン微粒子(無機微粒子1-A)：0.8質量部をヘンシェルミキサーで混合し、本発明のトナーNo. 85を得た。

【0385】トナーNo. 85の重量平均粒径は7.3 20 μm 、4 μm 以下の粒子は8.3個数%であった。トナーNo. 85の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナーNo. 85のGPC測定でのピーク分子量は22000、酸価は4.1mg KOH/g、帯電量は-56mC/kgであった。トナーNo. 85の形状係数SF-1は112、SF-2は104であった。

【0386】このトナーNo. 85を、図8に示す画像形成装置と同様に、中間転写体を用いる画像形成装置として、市販のフルカラープリンターLBP-2160 30 (キヤノン製)に適用し、実施例1と同様にして評価を行った。

【0387】評価結果を表37に示す。

【0388】＜実施例170＞実施例169で用いた未処理の酸化アルミニウム微粒子(無機微粒子2-C)に代えて、平均一次粒径が25nmのイソブチルで表面処理された酸化アルミニウム微粒子(無機微粒子2-J)を0.15質量部用いることを除いては実施例169と同様にして本発明のトナーNo. 86を得た。

【0389】トナーNo. 86の重量平均粒径は7.3 40 μm 、4 μm 以下の粒子は8.3個数%であった。トナーNo. 86の示差熱分析での吸熱ピークは73℃にあり、その吸熱ピークの半値幅は3.2℃であった。トナーNo. 86のGPC測定でのピーク分子量は22000、酸価は4.1mg KOH/g、帯電量は-63mC/kgであった。トナーNo. 86の形状係数SF-1は112、SF-2は104であった。

【0390】このトナーNo. 86を用いて実施例169と同様に評価を行なった。評価結果を表37に示す。

【0391】

【表37】

	トナーNo.	トナー粒子	無機微粒子1		無機微粒子2		有機微粒子		ハフトンがけ	オフ	再転写	過酷放置(個数)	等電部材の汚染(本)
			微粒子Na	混合量(質量部)	微粒子Na	混合量(質量部)	微粒子Na	混合量(質量部)					
実施例 169	トナー No.85	1	1-A	0.4	2-C	0.3	有機-A	1.2	A	0.2	0.01	0	0
実施例 170	トナー No.86	1	1-A	0.4	2-J	0.3	有機-A	1.2	AB	0.2	0.01	0	2

【0392】

【発明の効果】本発明のトナーによれば、上記のトナーの外添剤の改良によって、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生せず、ハーフトーン画像の「ガサツキ」の発生もなく、さらに、高温環境下でのトナーのボタ落ち現象の発生もない。

【0393】さらに、本発明のトナーによれば、カブリや再転写現象のない高品質の画像を得ることができる。

【0394】さらに、本発明のトナーによれば、帯電部材の汚染による画像不良の発生もない。

【0395】本発明のトナーの製造方法によれば、微粒子の種類や粒径のみならず、添加順序なども規定することによって、極めて有効な相乗効果を発揮することができる。すなわち、低湿環境下でカラー印字比率の低い画像を多数枚印刷した場合においては、カブリ現象がなく、低湿環境下でカラー印字比率の高い画像を印刷した場合においても、潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生しないトナーを得ることができる。

【0396】本発明の画像形成方法によれば、使用するトナーの外添剤の改良によって、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生せず、また、ハーフトーン画像の「ガサツキ」の発生もない。さらに、多数枚印刷時や高温環境下でのトナーのボタ落ち現象の発生もない。

【0397】さらに、本発明の画像形成方法によれば、カブリや再転写現象のない高品質の画像を得ることができる。

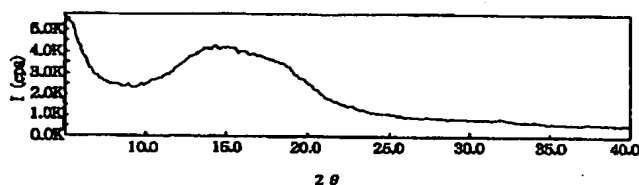
【0398】本発明の画像形成装置によれば、使用するトナーの外添剤の改良によって、低湿環境下での潜像保持体上へのトナーの融着現象が発生せず、ハーフトーン画像の「ガサツキ」の発生もなく、さらに、高温環境下でのトナーのボタ落ち現象の発生もない。

【0399】さらに、本発明の画像形成装置によれば、カブリや再転写現象のない高品質のマルチカラー又はフルカラー画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

*

【図1】



* 【図1】非晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図2】結晶性の芳香族化合物の金属錯化合物のX線回折チャートである。

【図3】無機微粒子又はトナーの帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

【図4】本発明の画像形成方法の説明図である。

【図5】画像形成装置の現像部の説明図である。

【図6】フルカラー画像形成方法の説明図である。

10 【図7】フルカラー画像形成方法の説明図である。

【図8】本発明の第1の形態の画像形成装置の一例を示す説明図である。

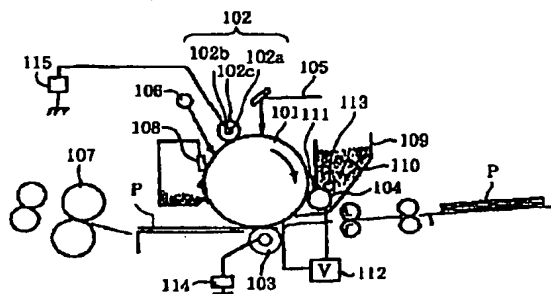
【図9】本発明の第1の形態の他の画像形成装置の一例を示す説明図である。

【図10】本発明の第2の形態の画像形成装置の一例を示す説明図である。

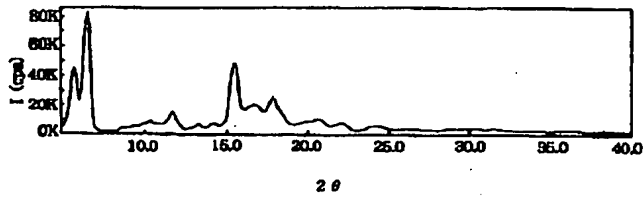
【符号の説明】

- 1 感光体ドラム（潜像担持体）
- 2 帯電ローラー
- 3 定着装置
- 4 (4Y, 4M, 4C, 4Bk) 現像器
- 5 中間転写体
- 6 クリーニング機構
- 7 トレイ
- 8 転写手段
- L 光源装置
- E レーザー光
- P 転写材
- 101 潜像担持体（感光体）
- 102 帯電ローラー
- 104 トナー担持体
- 109 現像手段
- 110 トナー
- 111 トナー塗布ブレード
- 113 供給ローラー

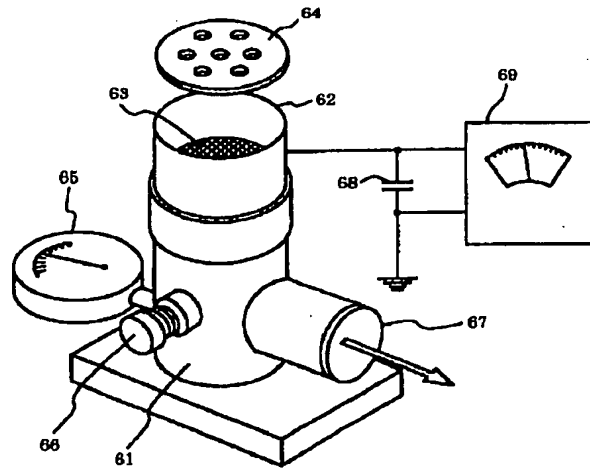
【図4】



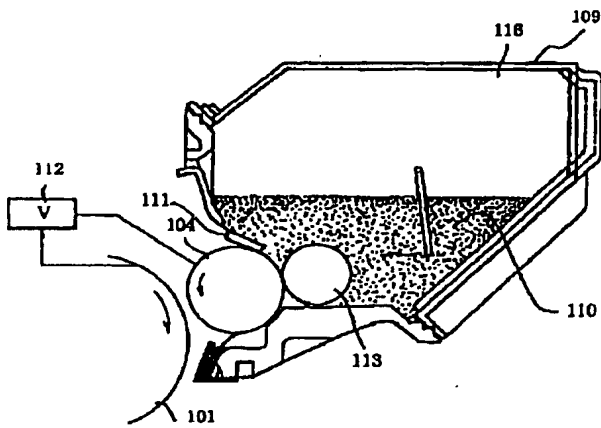
【図2】



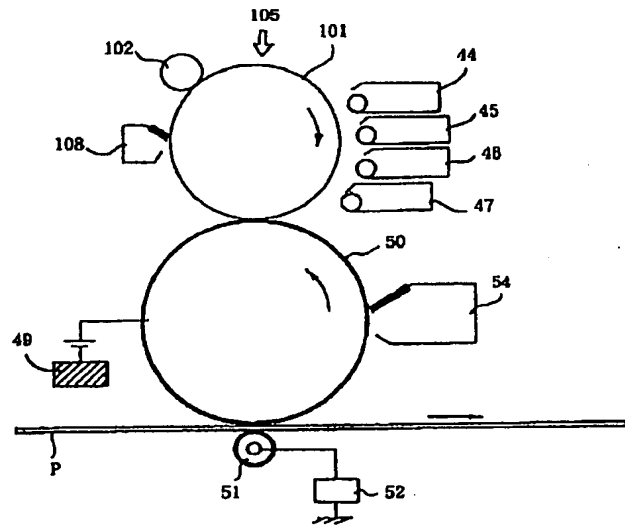
【図3】



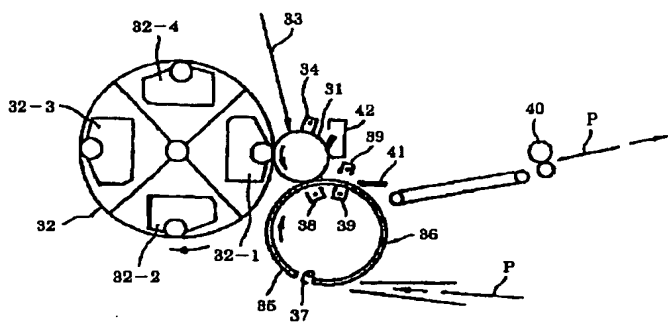
【図5】



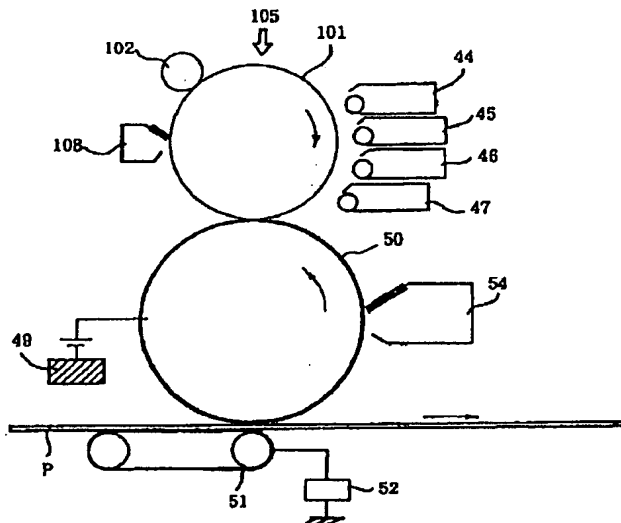
【図6】



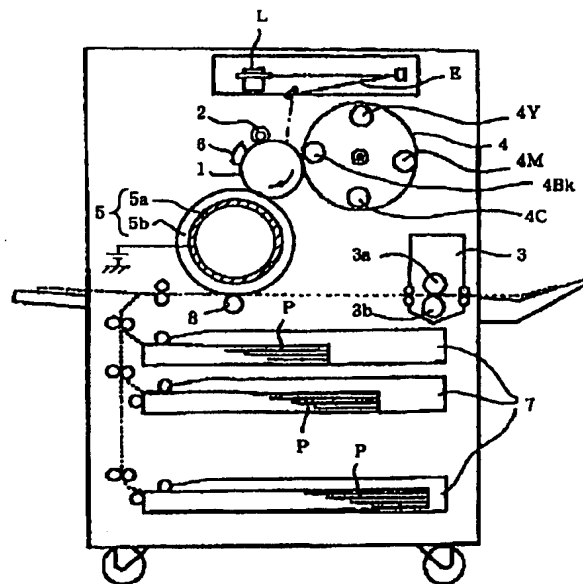
【図9】



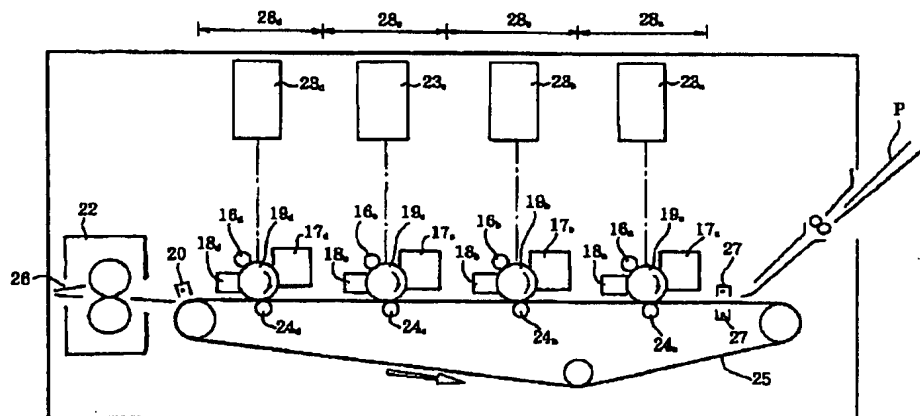
【図7】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 4 B
	5 0 4	9/08	3 2 5
	5 0 7		3 8 4
		15/08	5 0 7 L

(31)優先権主張番号 特願2000-52719(P2000-52719)
 (32)優先日 平成12年2月29日(2000. 2. 29)
 (33)優先権主張国 日本(J P)

(72)発明者 鈴木 喜予和
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内

(51)

特開2001-318487

(72)発明者 五十嵐 友昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 久保 敦史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA15 AB06 AB09
AB10 CA03 CA04 CA14 CA25
CA26 CB07 CB13 DA10 EA01
EA03 EA05 EA07 FA07
2H077 AD02 AD06 AD13 AD17 AD23
AD36 EA14 FA13 FA22 GA13